# Berechnung der elektronischen Struktur einer Wasserstoffstörstelle im Metallkristall durch eine höhere Näherung im Neuen Tamm-Dancoff-Formalismus

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
**Klaus Göbel**
aus Balingen

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536517_0029

# Berechnung der elektronischen Struktur einer Wasserstoffstörstelle im Metallkristall durch eine höhere Näherung im Neuen Tamm-Dancoff-Formalismus

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
**Klaus Göbel**
aus Balingen

1984

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 17. Dezember 1984 |
| Dekan: | Prof. Dr. G. Staudt |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. F. Wahl |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. H. Stumpf |

Für meine Eltern

# ABSTRACT

GÖBEL, KLAUS

BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN STRUKTUR EINER WASSERSTOFFSTÖRSTELLE IM METALLKRISTALL DURCH EINE HÖHERE NÄHERUNG IM NEUEN TAMM-DANCOFF-FORMALISMUS

Die Lösung des elektronischen Problems für die Wasserstoffspeicherung in Metallen wird im Rahmen einer mikroskopischen und auf "first principles" gegründeten Theorie vorgestellt. Ein geeigneter Formalismus, um elektronische Energieeigenwerte von Bindungszuständen approximativ zu bestimmen, ist das Neue Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahren. Aufbauend auf der niedrigsten NTD-Näherung, die im wesentlichen aus einer Hartree Fock-Gleichung besteht, wird eine höhere NTD-Approximation untersucht, wodurch automatisch Dreiteilchenwechselwirkungen berücksichtigt werden. Durch eine verbesserte Greenfunktionsmethode gelingt es, die für Metalle typischen Divergenzen zu umgehen und eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung für ein Wasserstoffelektron in der $\alpha$-Phase eines Metallhydrids abzuleiten. Mit einer Entwicklung aller beteiligten Wellenfunktionen nach Wasserstofffunktionen reduziert sich die Gleichung im Elektronengasmodell auf ein nichtlineares algebraisches Eigenwertproblem, welches numerischen Lösungsverfahren zugänglich ist. Als Resultat ergibt sich der elektronische Beitrag zur Speicherenergie eines Wasserstoffzentrums in Abhängigkeit von der Auslenkung der nächsten Wirtskristallnachbarn des implementierten Wasserstoffprotons. Der Einfluß der berechneten Dreiteilchenkorrelationen auf den elektronischen Energieeigenwert und auf die radiale Elektronendichteverteilung wird am Beispiel einer Wasserstoffstörstelle im Magnesiumkristall diskutiert.

# Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| Einleitung | | 1 |
| I. | Grundlagen der Theorie | |
| § 1 | Physikalisches Modell und adiabatische Näherung | 4 |
| § 2 | Das Neue Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahren | 8 |
| II. | Elektronisches Problem | |
| § 3 | Der funktionale Hamiltonoperator für die Wasserstoffspeicherung in Metallen | 13 |
| § 4 | Abbruchverfahren und Teilinversion der Funktionalgleichung | 22 |
| § 5 | Berechnung der Greenfunktion | 33 |
| III. | Einzentrenproblem | |
| § 6 | Nullte Näherung für das Einzentrenproblem im hexagonalen Metallkristall | 43 |
| § 7 | Eine höhere Näherung im NTD-System | 52 |
| IV. | Elektronengasnäherung | |
| § 8 | Darstellung der höheren Näherung im Elektronengasmodell | 73 |
| § 9 | Die Divergenz an der Oberfläche der Fermikugel | 81 |
| V. | Abschirmungstheorie | |
| § 10 | Verbesserung der Greenfunktion | 88 |

§ 11 Die dynamische dielektrische Funktion 98

VI. Elektronische Struktur

§ 12 Das nichtlineare Eigenwertproblem der höheren Näherung und dessen numerische Lösung 106

§ 13 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse für Magnesium 116

§ 14 Die Rücktransformation und die effektive radiale Elektronendichteverteilung 129

Zusammenfassung und Ausblick 144

Anhang:

A. Invarianz der Greenfunktion $G_o^{\nu,\nu'}$ und der Wellenfunktion $h^{\nu,\nu'}$ unter den Projektoren $S_o$ und $S_1$ 147

B. Zur Berechnung der Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$ 150

C. Zusammenstellung der Formeln und Integrale zu § 9 153

D. Zusammenstellung der Formeln und Integrale zu § 12 155

Literaturverzeichnis 162

# EINLEITUNG

Zur Lösung anstehender und zukünftiger Energieversorgungsprobleme wird zunehmend der Wasserstoff als ein in vieler Hinsicht idealer sekundärer Energieträger diskutiert. Die Vorteile des umweltfreundlichen und im Prinzip im Überfluß vorhandenen Brennstoffs sind schon lange bekannt [1]: Hohe Energiedichte pro Gewichtseinheit, vielseitige Einsatzmöglichkeiten auf verschiedenen Energiebereichen und kostengünstiger Transport. Vor allem im Hinblick auf die aktuellen Sorgen um die Luftverschmutzung gewinnt die saubere und weitgehend schadstofffreie Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser große Bedeutung.

Der Realisierung einer ökonomischen Wasserstoffenergiewirtschaft stehen bisher noch Probleme bei der reversiblen Wasserstoffspeicherung im Wege, denn ohne eine einfache und sichere Methode zur Lagerung größerer Mengen Wasserstoffs bei geringem Raum- und Gewichtsbedarf ist seine Verwendung, vor allem für mobile Zwecke, kaum denkbar. Die konventionellen Speichermöglichkeiten - als Gas in Stahlflaschen bei hohem Druck oder in flüssiger Form bei sehr tiefen Temperaturen - haben sich als unwirtschaftlich erwiesen und genügen in vielen Fällen nicht den gestellten Sicherheitsanforderungen (Wasserstoffversprödung des Stahls, Explosionsgefahr).

Erhöhte Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit der Wasserstoffspeicherung wird nun seit einigen Jahren den hydridbildenden Metallen und intermetallischen Legierungen gewidmet. Durch zahlreiche Experimente verschiedenster Art haben sich Metall-Wasserstoff-Verbindungen als zukunftsweisende Technologie immer mehr in den Vordergrund gedrängt [2]. Man denke beispielsweise an den weltweit erstmals von der Firma Daimler-Benz gebauten und erprobten Hydridspeicher für Kraftfahrzeuge [3,4] oder an die momentan laufenden Versuche mit sta-

tionären Hydridgroßspeichern, die in Zusammenarbeit der Konzerne Daimler-Benz und Mannesmann durchgeführt werden. Durch die Verflechtung von technischem "know-how" und wissenschaftlichem Interesse hat sich die Erforschung der Metallhydride auch zu einem wichtigen Teilgebiet der Festkörperphysik, speziell der Metall- und Störstellenphysik entwickelt [5].

Trotz der großen Erfolge im Bereich des experimentellen Studiums von Metallhydriden gibt es bis heute nur wenig Versuche zu deren theoretischer Beschreibung. Die wichtigsten Ansätze stammen von ALEFELD [6], WAGNER und HORNER [7,8], WENZL und SPRINGER [9]. Den Ausgangspunkt für alle theoretischen Überlegungen bilden die folgenden Modellannahmen:

- Die Wasserstoffmoleküle dissoziieren an der Oberfläche des Metalls, diffundieren in den Kristall und werden auf Zwischengitterplätzen eingelagert.
- Der interstitiell gelöste Wasserstoff wird als Einkomponentensystem behandelt und als eine ideale Realisierung des Gittergasmodells betrachtet.
- Der Wasserstoff sitzt nicht fest auf seinen Zwischengitterplätzen, sondern führt häufige Platzwechsel durch, d.h. Sprünge von einem Zwischengitterplatz zu einem anderen (Trapping).
- Infolge der Coulombkräfte zwischen eingelagerten Protonen und umgebenden Wirtsgitterionen relaxiert das Metallgitter, d.h. die Atome der Nachbarschaft werden ausgelenkt und es entsteht ein deformiertes Gitter (Wirtsgitteraufweitung).
- Für ein Wasserstoffzentrum ist es energetisch günstiger, wenn es sich in dem von einem anderen Wasserstoffatom bereits aufgeweiteten Gebiet des Kristallgitters befindet; dadurch kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung der Wasserstoffzentren untereinander via ihrer Verzerrungsfelder, der sogenannten elastischen Wechselwirkung.

Da man bisher nur sehr wenig über die elektronische Struktur von Metall-Wasserstoff-Systemen weiß, sind die Form der direkten Wechselwirkung zwischen den durch die Metallelektronen

abgeschirmten Protonen und der Kräfte zwischen den Wasserstoffzentren und den Metallionen nicht im Detail bekannt. Dies führt zwangsläufig dazu, daß sämtliche o.a. Theorien weitgehend phänomenologischer Natur sind [10].

Die Vorgehensweise von WAHL und Mitarbeitern ist dagegen vielmehr von grundsätzlicher Art und versucht, ausgehend von "first principles" und aufbauend auf bewährte Modelle der Festkörperphysik, eine mikroskopische Theorie der Wasserstoffspeicherung in Metallen zu erstellen [11]. Der grundlegende Ansatz besteht in einer Aufteilung des Gesamtsystems "Metall-Wasserstoff" in einen elektronischen und einen elastischen Anteil. Die Behandlung des elektronischen Problems, mit dem wir uns in dieser Arbeit ausschließlich befassen werden, geschieht im Formalismus des Neuen Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahrens*, einer aus der Quantenfeldtheorie stammenden Methode, mit der sich Energiedifferenzen näherungsweise berechnen lassen. DUSCHER [12] und MAICHLE [13] haben mit diesem Verfahren bereits gute Resultate erzielt, obwohl die Rechnungen in der niedrigst möglichen Näherung und unter stark vereinfachenden Annahmen durchgeführt wurden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, den Einfluß der nächst höheren Näherung im NTD-Verfahren auf die elektronische Struktur eines Wasserstoffzentrums im Metallkristall zu studieren. Mit dieser Untersuchung lassen sich dann im wesentlichen zwei Problembereiche klären: Zum einen werden die einfachsten Eigenwerte verbessert und damit der Zugang zu einer quantitativen Behandlung von elektronischen Problemen der Wasserstoffspeicherung erleichtert, und zum anderen liefert die Arbeit einen Einblick in die Struktur von nicht-linearen höheren Näherungen in NTD-Systemen.

---

*Zur Wahl der Namensgebung verweisen wir auf die Anmerkung von Seite 12.

# I. GRUNDLAGEN DER THEORIE

Um die Grundgedanken der WAHL'schen Theorie [11] von Wasserstoffzentren in Metallen nachvollziehen zu können, werden in den ersten beiden Abschnitten zunächst das physikalische Modell und der allgemeine Formalismus des Neuen Tamm-Dancoff-Verfahrens erläutert.

## § 1. Physikalisches Modell und adiabatische Näherung

Den Ausgangspunkt unserer Analyse bildet die zeitunabhängige Vielteilchen-Schrödingergleichung eines Wirtskristalls mit eingelagerten Wasserstoffatomen:

$$\text{H-System:} \qquad H_H \, \Psi_H = E_H \, \Psi_H \tag{1.1}$$

Der Hamiltonoperator $H_H$ läßt sich in einen elektronischen, einen protonischen und einen Wirtsgitteranteil zerlegen:

$$H_H = H_H^e + H_H^p + H_H^W \tag{1.2}$$

Jeder der drei Konstituenten setzt sich aus der zugehörigen kinetischen Energie und den korrespondierenden Coulomb-Wechselwirkungen zusammen.

Physikalisch und insbesondere für die Technik interessant ist weniger der Absolutenergieeigenwert $E_H$ als vielmehr die Energiedifferenz zwischen hydriertem und dehydriertem Zustand des Metalls. Denn gerade diese Energiedifferenz, die sogenannte Speicherenergie, gibt ja an, wieviel Energie bei der (exothermen) Einlagerung von Wasserstoff in den Wirtskristall frei wird, bzw. umgekehrt, wieviel Energie aufgewendet werden muß, um den Wasserstoff wieder aus dem Metall herauszuholen. Daher ist es zweckmäßig, ein Referenzsystem einzuführen, das den ungestörten oder möglicherweise deformierten Metallkristall

beschreibt. Die Schrödingergleichung des Referenzsystems lautet dann:

$$\text{R-System:} \qquad H_R \Psi_R = E_R \Psi_R \tag{1.3}$$

Der Hamiltonoperator $H_R$ zerfällt analog zu Gl. (1.2) in

$$H_R = H_R^e + H_R^W \quad . \tag{1.4}$$

Als "Speicherenergie" definieren wir nun

$$\Delta E := E_H - E_R \quad . \tag{1.5}$$

Aufgrund der sehr großen Mobilität der Elektronen gegenüber Protonen und Gitter und infolge der hohen Beweglichkeit der Protonen gegenüber den Metallionen machen wir einen doppeltadiabatischen Lösungsansatz für die Gesamtwellenfunktionen $\Psi_H$ und $\Psi_R$ [14,15]:

$$\Psi_H = \psi^{N+n} \cdot \chi^n \cdot \phi^H \tag{1.6}$$

$$\Psi_R = \psi^N \cdot \phi^R \tag{1.7}$$

Dabei bezeichnet N die Anzahl der explizit zu behandelnden Valenzelektronen des Metalls und n ist die Anzahl der eingepflanzten Wasserstoffzentren. Wir betonen, daß die Produktschreibweise der Wellenfunktionen in den Gln. (1.6), (1.7) noch vollkommen exakt ist, da alle Informationen, die in den Funktionen $\Psi_H$, $\Psi_R$ enthalten sind (z.B. Elektronenkorrelationen, Gitterverzerrungen, H-Zentren-Wechselwirkungen, etc.), auch mit den Vielteilchenfunktionen $\psi^{N+n}$ bzw. $\psi^N$ beschrieben werden können. Die Näherung setzt erst dann ein, wenn wir gewisse Energie- und Impulsübertragungsglieder vernachlässigen, wodurch eine Zerlegung der Schrödingergleichungen (1.1) und (1.3) in Energieeigenwertgleichungen für die Elektronen, die eingelagerten Protonen und das Wirtsgitter erreicht wird:

i) elektronisches Problem

$$H_H^e \, \psi_\alpha^{N+n} = \varepsilon_\alpha^{N+n} \, \psi_\alpha^{N+n} \tag{1.8}$$

$$H_R^e \, \psi_{\alpha'}^{N} = \varepsilon_{\alpha'}^{N} \, \psi_{\alpha'}^{N} \tag{1.9}$$

ii) protonisches Problem

$$\left( H_H^p + \varepsilon_\alpha^{N+n} \right) \chi_{\alpha\beta}^{n} = E_{\alpha\beta}^{N+n} \, \chi_{\alpha\beta}^{n} \tag{1.10}$$

iii) Wirtsgitterproblem

$$\left( H_H^W + E_{\alpha\beta}^{N+n} \right) \phi_{\alpha\beta\gamma}^{H} = E_{\alpha\beta\gamma}^{N+n} \, \phi_{\alpha\beta\gamma}^{H} \tag{1.11}$$

$$\left( H_R^W + \varepsilon_{\alpha'}^{N} \right) \phi_{\alpha'\gamma'}^{R} = E_{\alpha'\gamma'}^{N} \, \phi_{\alpha'\gamma'}^{R} \tag{1.12}$$

Die Indizes $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bzw. $\alpha'$, $\gamma'$ kennzeichnen je ein Tupel geeigneter Quantenzahlen. Details über die adiabatische Aufteilung und die notwendigen Vernachlässigungen findet man in [11].

Die drei Teilsysteme i), ii), iii) sind nicht voneinander unabhängig, sondern noch einseitig gekoppelt. So spielt der Eigenwert $\varepsilon_\alpha^{N+n}(\vec{Y},\vec{X})$ des elektronischen Problems (1.8), der parametrisiert ist durch die Protonenkoordinaten $\vec{Y}$ und die Wirtsgitterkoordinaten $\vec{X}$, in der Protonengleichung (1.10) die Rolle eines Zusatzpotentials. Weiter geht der Eigenwert $E_{\alpha\beta}^{N+n}(\vec{X})$ des protonischen Problems (1.10), parametrisiert durch die Wirtsgitterkoordinaten $\vec{X}$, als Zusatzpotential in die Wirtsgittergleichung (1.11) ein. Erst der Eigenwert $E_{\alpha\beta\gamma}^{N+n}$ der Wirtsgittergleichung (1.11) ist parameterfrei. Analog sind die Gln. (1.9) und (1.12) des Referenzsystems verknüpft. Aus der Art der Verkopplung der Teilsysteme ergibt sich eine zwangsläufig vorgeschriebene Reihenfolge für die Lösung des Gesamtproblems: Zunächst muß das elektronische System gelöst werden, um daran anschließend, nach der Lösung des protonischen Problems, die Schrödingergleichung des Wirtskristalls behandeln zu können.

Die so gefundenen Energieeigenwerte $E^{N+n}_{\alpha\beta\gamma}$ und $E^{N}_{\alpha'\gamma'}$, wollen wir dann im Rahmen unserer adiabatischen Näherung als Approximation für die tatsächlichen Energien $E_H$ und $E_R$ ansehen:

$$E_H \approx E^{N+n}_{\alpha\beta\gamma} \tag{1.13}$$

$$E_R \approx E^{N}_{\alpha'\gamma'} \tag{1.14}$$

Die in Gl. (1.5) definierte Speicherenergie wird damit zu

$$\Delta E = E_H - E_R \approx E^{N+n}_{\alpha\beta\gamma} - E^{N}_{\alpha'\gamma'} \tag{1.15}$$

Diese Energiedifferenzbildung setzt sich fort über die Wirtsgitter- und Protonengleichung hinweg bis hinunter zum elektronischen Problem (1.8), (1.9) (siehe [11], §§2,3). In der vorliegenden Arbeit werden wir uns deshalb ausschließlich um die Berechnung der elektronischen Energiedifferenz

$$\omega^{(n)}_{\alpha}(\vec{Y},\vec{X}) := \varepsilon^{N+n}_{\alpha}(\vec{Y},\vec{X}) - \varepsilon^{N}_{g}(\vec{X}) \tag{1.16}$$

bemühen, wobei der Index g den elektronischen Grundzustand des Referenzsystems auszeichnen soll. Durch die Wahl eines ausgelenkten anstelle eines ungestörten Wirtskristalls als Referenzzustand werden noch elastische Energiebeiträge abgespalten, so daß schließlich der Energiedifferenzeigenwert $\omega^{(n)}_{\alpha}(\vec{Y},\vec{X})$ rein elektronische Energieanteile enthält. Formal äußert sich das darin, daß wir sowohl im Eigenwert $\varepsilon^{N+n}_{\alpha}(\vec{Y},\vec{X})$ des H-Systems als auch im Eigenwert $\varepsilon^{N}_{g}(\vec{X})$ des R-Systems dieselben Wirtsgitterkoordinaten $\vec{X}$ stehen haben.

Zur Berechnung der Energiedifferenz (1.16) wollen wir das Neue Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahren verwenden. Im folgenden Abschnitt werden wir deshalb kurz den mathematischen Formalismus der NTD-Methode besprechen.

## § 2. Das Neue Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahren

"Verschiedene Näherungsmethoden der Quantenfeldtheorie beginnen mit Matrixelementen für zeitlich geordnete Produkte von Feldoperatoren" (HEISENBERG [16], S. 50), den sogenannten $\tau$-Funktionen oder n-Punkt-Funktionen:

$$\tau_{\alpha\beta}(\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_n) := \langle\alpha|T\,\psi(\vec{x}_1)\ldots\psi(\vec{x}_k)\;\psi^+(\vec{x}_{k+1})\ldots\psi^+(\vec{x}_n)|\beta\rangle \qquad (2.1)$$

In einem solchen feldtheoretischen Formalismus ist das NTD-Verfahren in seiner ursprünglichen Formulierung [17,18,19] als Methode zur Berechnung der Energieeigenwerte und -zustände eines Hamiltonoperators im Fockraum wie folgt zu charakterisieren:

i) Entwicklung der $\tau$-Funktionen nach i.a. nicht-orthogonalen Basisfunktionen, woraus ein unendlich-dimensionales Matrixgleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten (z.B. die $\varphi$-Funktionen) resultiert.

ii) Transformation auf einen neuen Bezugszustand (makroskopischer Referenzzustand), z.B. durch Uminterpretation und neue Normalordnung der Erzeuger und Vernichter.

iii) Cut-Off des unendlichen Systems bei einer vorgegebenen Ordnung $n_o$ durch Vernachlässigen aller Entwicklungskoeffizienten mit einer Ordnung größer als $n_o$ (z.B. Abbruch nach der Teilchenzahl).

Obwohl die mit der NTD-Methode verknüpften mathematischen Schwierigkeiten ganz erheblich und teilweise bis heute noch ungeklärt sind, hat das Verfahren in vielen Bereichen der Physik Anwendung gefunden. Beispiele sind die Untersuchung der Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung in der Kernphysik [20,21], die Dikussion des anharmonischen Oszillators in der Quantenfeldtheorie [22, 23], die Berechnung von Lösungen der nicht-linearen Spinorgleichung in der Elementarteilchenphysik [16,24] oder die Behandlung eines Exzitonenmodells in der Festkörperphysik [25].

Gerade in neuester Zeit haben nun WAHL und Mitarbeiter einen

Vorstoß zur strengen mathematischen Begründung des NTD-Verfahrens unternommen [26,27,28]. Dabei ist, speziell im Hinblick auf Probleme der nichtrelativistischen Vielteilchenphysik, eine wesentlich modernere Darstellung des Formalismus' entstanden:

Voraussetzungen: $\psi^+$ und $\psi$ seien Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektronenfeldes. Sie genügen gemäß der Fermistatistik den kanonischen Antikommutatorrelationen (CAR)

$$\{\psi_s(\vec{x}),\ \psi_{s'}(\vec{x}')\}_+ = \{\psi_s^+(\vec{x}),\ \psi_{s'}^+(\vec{x}')\}_+ = 0$$
$$\{\psi_s(\vec{x}),\ \psi_{s'}^+(\vec{x}')\}_+ = \delta(\vec{x}-\vec{x}')\cdot\delta_{ss'} \tag{2.2}$$

(s and s' sind Spinindizes) und induzieren eine CAR-Algebra $A_\psi$. Ferner seien $|H\rangle$ bzw. $|R\rangle$ Eigenzustände der in zweitquantisierter Form vorgegebenen Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_H \in A_\psi$ bzw. $\mathbf{H}_R \in A_\psi$:

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{H}_H|H\rangle &= E_H|H\rangle\\ \mathbf{H}_R|R\rangle &= E_R|R\rangle\end{aligned}\right\} \quad \text{in } A_\psi \tag{2.3}$$

Behauptung: Die Lösung der Schrödingerprobleme (2.3) ist äquivalent mit der Lösung der (unendlich vielen) Gleichungen

$$\langle R|\mathbb{A}\,\mathbf{H}_H - \mathbf{H}_R\,\mathbb{A}|H\rangle = (E_H - E_R)\ \langle R|\mathbb{A}|H\rangle \tag{2.4}$$

für alle linearen Operatoren $\mathbb{A} \in A_\psi$.

Beweis: [27 (§ 6)]

Für die Praxis ist Gl. (2.4) zur Berechnung der Energiedifferenz

$$\omega_{HR} := E_H - E_R \tag{2.5}$$

noch völlig ungeeignet. Der einschränkenden Bedingung "für alle $\mathbb{A} \in A_\psi$" können wir uns aber elegant entledigen, wenn wir einen erzeugenden Operator $\Gamma$ definieren und von der Hilbertraum-

Quantenmechanik zu einer funktionalen Quantentheorie übergehen, die u.a. entscheidend von STUMPF mitbegründet wurde [29]. Wir benötigen dazu weitere antikommutierende Quellfeldoperatoren $v^+$, v und $w^+$, w mit der Eigenschaft, daß alle Erzeuger und Vernichter untereinander antivertauschen bis auf die kanonischen Antikommutatorbedingungen

$$\{\psi_s(\vec{x}),\ \psi_{s'}^+(\vec{x}')\}_+ = \{v_s(\vec{x}),\ v_{s'}^+(\vec{x}')\}_+ = \{w_s(\vec{x}),\ w_{s'}^+(\vec{x}')\}_+ = \delta(\vec{x}-\vec{x}')\cdot\delta_{ss'}\ . \tag{2.6}$$

Bezeichnen wir mit $A_v$, $A_w$ die zugehörigen induzierten CAR-Algebren und mit $|O_{vw}\rangle$ das (nackte) Vakuum der CAR-Tensorproduktalgebra $A_v \hat{\otimes} A_w$ [26 (§ 3)], so erhalten wir den

Satz: Die Lösung der Gleichungen (2.4) ist äquivalent mit der Lösung der "Grundgleichung des NTD-Verfahrens"

$$\langle R|\Gamma\mathbf{H}_H - \mathbf{H}_R\Gamma|H \hat{\otimes} O_{vw}\rangle = \omega_{HR}\langle R|\Gamma|H \hat{\otimes} O_{vw}\rangle \tag{2.7}$$

für einen erzeugenden Operator $\Gamma \in A_\psi \hat{\otimes} A_v \hat{\otimes} A_w$ .

Beweis: [27 (§ 7)]

Gleichung (2.7) läßt sich nun in natürlicher Weise als Eigenwertproblem zur Bestimmung der Energiedifferenz $\omega_{HR}$ im Funktionalraum F auffassen:

$$\mathbf{B}|\Phi_{HR}\rangle = \omega_{HR}|\Phi_{HR}\rangle \qquad \text{in } F \tag{2.8}$$

Beweis: [27 (§ 8)]

Dabei ist $\Phi_{HR}$ ein antilineares Funktional und $\mathbf{B}$ ein funktionaler Hamiltonoperator. Leider ist $\mathbf{B}$ i.a. nicht hermitesch, so daß eine Interpretation als physikalische Observable zunächst nicht möglich ist. Da jedoch in der Wahl des erzeugenden Operators $\Gamma$ noch eine gewisse Freiheit besteht, können wir durch eine geeignete Transformation (SYMANZIK-Transformation [30]) stets erreichen, daß $\mathbf{B}$ zu einem selbstadjungierten Differenzhamiltonoperato

in einem mathematisch und physikalisch beherrschbaren Tensorproduktraum wird. Wir erhalten damit ein letztendlich zu den Schrödingerproblemen (2.3) äquivalentes Eigenwertproblem im v-w-Raum:

$$\mathbb{B}\,|\Phi_{HR}\rangle = \omega_{HR}\,|\Phi_{HR}\rangle \qquad \text{in } A_v \hat{\otimes} A_w \tag{2.9}$$

Ein Abbruchverfahren zur Berechnung von Näherungslösungen der Eigenwertgleichung (2.9) läßt sich am einfachsten dadurch formulieren, daß wir geschickt gewählte Projektionsoperatoren $\mathbb{P}$ symmetrisch (um die Hermitezität zu wahren) in die Funktionalgleichung einschieben:

$$\mathbb{P}\,\mathbb{B}\,\mathbb{P}\;|\Phi_{HR}^{(\mathbb{P})}\rangle = \omega_{HR}^{(\mathbb{P})}\;\mathbb{P}\;|\Phi_{HR}^{(\mathbb{P})}\rangle \tag{2.10}$$

Als Abbruchkriterium kann z.B. eine fest vorgegebene (Quasi-) Teilchenzahl dienen, so daß $\mathbb{P}$ auf einen abgeschlossenen Teilraum des Fockraums projiziert.

Selbstverständlich können die Eigenlösungen des abgebrochenen Hamiltonoperators $\mathbb{P}\,\mathbb{B}\,\mathbb{P}$ für jede Wahl von $\mathbb{P}$ völlig anders aussehen, insbesondere brauchen sie keine Eigenlösungen von $\mathbb{B}$ zu sein. Um diese Abhängigkeit von den Projektoren $\mathbb{P}$ auszudrücken, haben wir in Gl. (2.10) die Bezeichnung $\omega_{HR}^{(\mathbb{P})}$ bzw. $|\Phi_{HR}^{(\mathbb{P})}\rangle$ aufgenommen. Die Philosophie und gleichzeitig die große Problematik, die hinter dem NTD-Verfahren steckt, ist dann natürlich "der Glaube an die Konvergenz" der Näherungseigenwerte und -zustände gegen die exakten Energien und Eigenzustände:

$$\lim_{\mathbb{P}\to 1} \omega_{HR}^{(\mathbb{P})} = \omega_{HR} \tag{2.11}$$

$$\lim_{\mathbb{P}\to 1} |\Phi_{HR}^{(\mathbb{P})}\rangle = |\Phi_{HR}\rangle \tag{2.12}$$

Diese Konvergenz konnte für den Fall des anharmonischen Oszillators bewiesen werden [23].

Um die Frage nach Konvergenz bei anderen Modellsystemen entscheiden zu können, bedarf es der Untersuchung höherer Tamm-Dancoff-Näherungen, die i.a. aus Sätzen von linearen Integralgleichungen bestehen und wenigstens im Prinzip durch den verallgemeinerten Fredholm-Formalismus gelöst werden können. Versuche zur Berechnung solcher höheren NTD-Approximationen sind in der Vergangenheit schon unternommen worden [31], haben aber wegen ihrer komplizierten mathematischen Struktur noch keine letztendlich befriedigenden Ergebnisse liefern können.

Anmerkung

Bei dem in diesem Paragraphen vorgestellten Formalismus handelt es sich um ein Energiedifferenzverfahren, das aus einer natürliche und unmittelbaren Übertragung der ursprünglich von DYSON [19] eingeführten Neuen Tamm-Dancoff (NTD-) Methode auf den Bereich der funktionalen, nichtrelativistischen Quantenmechanik entstanden ist. In Anbetracht der Tatsache, daß TAMM [17] und DANCOFF [18] dieselbe Absicht wie wir verfolgten, nämlich Energiedifferenzen zu berechnen, und in Anlehnung an die HEISENBERG'sche Arbeitsrichtung [16] haben wir uns dazu entschlossen, das in dieser Arbeit diskutierte und jetzt in einem Funktionalraum formulierte Energiedifferenzverfahren auch weiterhin als "NTD-Verfahren" zu bezeichnen. Sollte sich der Leser an dieser Namensgebung stören, so steht es ihm jederzeit frei, die Methode mit den direkten Urhebern (WAHL, MÜLLER, FEIST [26,27,28]) in Verbindung zu bringen oder sie etwa als "funktionales Energiedifferenz (FED-) Verfahren" zu betiteln.

# II. ELEKTRONISCHES PROBLEM

In § 1 haben wir gesehen, daß zur Berechnung der Speicherenergie eines Metallhydrids zuerst das elektronische System

$$\begin{cases} H_H^e \, \psi_\alpha^{N+n}(\vec{x},\vec{Y},\vec{X}) = \varepsilon_\alpha^{N+n}(\vec{Y},\vec{X}) \; \psi_\alpha^{N+n}(\vec{x},\vec{Y},\vec{X}) \\ H_R^e \, \psi_g^{N}(\vec{x},\vec{X}) = \varepsilon_g^{N}(\vec{X}) \; \psi_g^{N}(\vec{x},\vec{X}) \end{cases}$$

gelöst werden muß. Der Formalismus aus § 2 versetzt uns nun in die Lage, ausgehend von zwei derartigen Schrödingergleichungen einen Differenzhamiltonoperator $\mathbf{B}$ konkret auszurechnen und ein Abbruch- und Inversionsverfahren der Eigenwertgleichung

$$\mathbf{B} \; |\Phi_{HR}\rangle = \omega \; |\Phi_{HR}\rangle$$

für den elektronischen Energiedifferenzeigenwert

$$\omega \equiv \omega_\alpha^{(n)}(\vec{Y},\vec{X}) = \varepsilon_\alpha^{N+n}(\vec{Y},\vec{X}) - \varepsilon_g^{N}(\vec{X})$$

zu diskutieren.

## § 3. Der funktionale Hamiltonoperator für die Wasserstoffspeicherung in Metallen

Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der in § 2 beschriebenen Vorgehensweise benötigen wir die feldtheoretische Darstellung der Hamiltonoperatoren $H_H^e \equiv \mathbf{H}_H$ und $H_R^e \equiv \mathbf{H}_R$. Das ist nicht weiter schwierig: Der Einteilchenwechselwirkungsanteil des Referenzsystems wird einfach durch die kinetische Energie $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ der Elektronen und das Potential $V_W(\vec{x},\vec{X})$ der Wirtsgitterionen mit den Gleichgewichtslagen $\vec{X}$ des gestörten Kristalls gebildet, während im H-System noch zusätzlich die Wechselwirkung $V_H(\vec{x},\vec{Y})$

mit den eingelagerten Wasserstoffprotonen hinzukommt. Die Zweiteilchenwechselwirkung ist in beiden Systemen durch die Coulombwechselwirkung repräsentiert. Wir erhalten damit [11]:

$$H_R(\psi^+,\psi) = \psi_s^+(\vec{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_w(\vec{x},\vec{x}) \right\} \psi_s(\vec{x}) + \frac{1}{2}\,\psi_s^+(\vec{x})\,\psi_s^+,(\vec{x}')\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,\psi_s,(\vec{x}')\,\psi_s(\vec{x}) \tag{3.1}$$

$$H_H(\psi^+,\psi) = H_R(\psi^+,\psi) + \psi_s^+(\vec{x})\, V_H(\vec{x},\vec{Y})\, \psi_s(\vec{x}) \tag{3.2}$$

Zur Erleichterung der Schreibweise haben wir hier eine "erweiterte Einsteinkonvention" verwendet, die besagt, daß über alle mehrfach auftretenden kontinuierlichen Variablen (Argumente) zu integrieren und über alle mehrfach vorhandenen diskreten Variablen (Indizes) zu summieren ist. Sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angekündigt wird, gilt diese Vereinbarung für die gesamte Arbeit. Häufig begnügen wir uns auch mit einer reinen Operatorenschreibweise, indem wir Argumente und Indizes ebenso wie Integrations- und Summationszeichen völlig unterdrücken.

Der Übergang zu einem Teilchen-Loch-Formalismus analog zu HAKEN [32] gelingt durch die Einführung von zunächst ganz abstrakt definierten Projektionsoperatoren $S_o(\vec{x},\vec{x}')$, $S_1(\vec{x},\vec{x}')$ mit den Eigenschaften [11]:

$$S_i(\vec{x},\vec{y})\cdot S_j(\vec{y},\vec{x}') = S_i(\vec{x},\vec{x}')\cdot\delta_{ij} \qquad i,j \in \{0,1\} \tag{3.3}$$

$$S_o(\vec{x},\vec{x}') + S_1(\vec{x},\vec{x}') = \delta(\vec{x}-\vec{x}') \tag{3.4}$$

$$S_i^+(\vec{x},\vec{x}') = S_i^*(\vec{x}',\vec{x}) = S_i(\vec{x},\vec{x}') \qquad i \in \{0,1\} \tag{3.5}$$

Ferner wechseln wir vom nackten $\psi$-Vakuum $|0_\psi\rangle$ zu einem physikalischen Vakuumzustand $|\Omega_\psi\rangle$, der definiert ist durch:

$$\psi_s^+(\vec{y})\; S_o(\vec{y},\vec{x})\; |\Omega_\psi\rangle = 0 \tag{3.6}$$

$$S_1(\vec{x},\vec{y})\ \psi_s(\vec{y})\ |\Omega_\psi\rangle = 0 \tag{3.7}$$

Dies bedeutet nichts anderes als die Transformation von einer Fockraumdarstellung zu einer anderen inäquivalenten Darstellung der Observablenalgebra. Zum Beispiel können wir im Halbleitermodell das Quasiteilchenvakuum $|\Omega_\psi\rangle$ als das bis zur Fermienergie $\varepsilon_F$ voll besetzte Valenzband (bzw. den "Fermisee" bei Metallen) deuten, wobei dann $S_o(\vec{x},\vec{x}')$ den Projektor auf die besetzten Zustände (unterhalb $\varepsilon_F$) repräsentiert und $S_1(\vec{x},\vec{x}')$ auf die unbesetzten Zustände (oberhalb $\varepsilon_F$) projiziert. In Bezug auf das neue Vakuum erhalten wir damit die Interpretationen:

| Elektronerzeuger | Elektronvernichter |
|---|---|
| $\psi_s^+(\vec{y})\ S_1(\vec{y},\vec{x})$ | $S_1(\vec{x},\vec{y})\ \psi_s(\vec{y})$ |
| **Locherzeuger** | **Lochvernichter** |
| $S_o(\vec{x},\vec{y})\ \psi_s(\vec{y})$ | $\psi_s^+(\vec{y})\ S_o(\vec{y},\vec{x})$ |

Das ursprünglich im Ortsraum angegebene elektronische System (1.8), (1.9) bekommt nun in der Operatordarstellung (Valenzbanddarstellung) die Form:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_H(\psi^+,\psi)\ \chi_H(\psi^+S_1,S_o\psi)\,|\Omega_\psi\rangle &= \varepsilon_\alpha^{N+n}\ \chi_H(\psi^+S_1,S_o\psi)\,|\Omega_\psi\rangle \\ \mathbf{H}_R(\psi^+,\psi)\ \chi_R(\psi^+S_1,S_o\psi)\,|\Omega_\psi\rangle &= \varepsilon_g^{N}\ \chi_R(\psi^+S_1,S_o\psi)\,|\Omega_\psi\rangle \end{aligned} \tag{3.8}$$

Durch die in § 2 beschriebene Vorgehensweise bilden wir jetzt die beiden Schrödingerprobleme (3.8) auf eine Differenzeigenwertgleichung im v-w-Tensorproduktraum ab. In Anlehnung an SYMANZIK [30], der bei der Untersuchung des anharmonischen Oszillators eine ähnliche Transformation verwendete, wählen wir den erzeugenden Operator $\Gamma$ gemäß:

$$\Gamma = e^{iw^+S_o\psi}\ e^{-i\psi^+S_1v^+}\ e^{i\psi^+S_1w}\ e^{-ivS_o\psi}\ e^{iw^+S_1\psi}\ e^{-i\psi^+S_ov^+}\ e^{ivS_1\psi}\ e^{-i\psi^+S_ow} \tag{3.9}$$

Mit Hilfe einiger Operatoridentitäten [11] ergibt sich dann das Differenzeigenwertproblem

$$\mathbf{B}\,|\Phi_{HR}\rangle = \omega\,|\Phi_{HR}\rangle \tag{3.10}$$

mit dem funktionalen Differenzhamiltonoperator

$$\begin{aligned}\mathbf{B} = {} & \mathbf{H}_H(i\,w^+\,S_1 - i\,v\,S_o,\; i\,S_o\,v^+ - i\,S_1\,w) \\ & - \mathbf{H}_R(i\,S_o\,w + i\,S_1\,v^+,\; -i\,v\,S_1 - i\,w^+\,S_o),\end{aligned} \tag{3.11}$$

dem Eigenzustand

$$|\Phi_{HR}\rangle = [\chi_R(-i\,v\,S_1, i\,S_o\,w)]^+\,\chi_H(i\,w^+\,S_1, i\,S_o\,v^+)\,|0_{vw}\rangle \tag{3.12}$$

und dem elektronischen Energiedifferenzeigenwert

$$\omega \equiv \omega_\alpha^{(n)}(\vec{Y},\vec{X}) = \varepsilon_\alpha^{N+n}(\vec{Y},\vec{X}) - \varepsilon_g^N(\vec{X}) \quad . \tag{3.13}$$

Die Normalordnung der transformierten Hamiltonoperatoren in Gl. (3.11) bezüglich neuer Erzeuger und Vernichter ist eine ziemlich langwierige, aber rein formale Rechnung. Zum Zwecke einer genauen Analyse erweist es sich als günstig, die normalgeordneten Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_H$ und $\mathbf{H}_R$ nicht nur wie in [11] nach Haupt- und Nebendiagonalblockgliedern zu zerlegen, sondern noch weiter in Zweifermionen- und Vierfermionenwechselwirkungsanteile zu separieren. Definieren wir den Hartree-Fock-Operator

$$D(\vec{x},\vec{x}') := \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_w(\vec{x},\vec{X}) + 2e^2\int d^3y\,\frac{S_o(\vec{y},\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}\right\}\delta(\vec{x}-\vec{x}') - e^2\,\frac{S_o(\vec{x},\vec{x}')}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,, \tag{3.14}$$

so erhalten wir die unten stehende Aufteilung der Hamiltonoperatoren:

$$\mathbf{H}_H(iw^+S_1 - ivS_o, iS_o v^+ - iS_1 w) = \mathbf{H}_H^{(o)} + \mathbf{H}_H^{(1)} + \mathbf{H}_H^{(1)^+} + \mathbf{H}_H^{(2)} + \mathbf{H}_H^{(2)^+} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{H}_R(iS_o w + iS_1 v^+, -ivS_1 - iw^+ S_o) = \mathbf{H}_R^{(o)} + \mathbf{H}_R^{(1)} + \mathbf{H}_R^{(1)^+} + \mathbf{H}_R^{(2)} + \mathbf{H}_R^{(2)^+} \quad (3.16)$$

mit

$$\mathbf{H}_H^{(o)} = C + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_6 \quad (3.17)$$

$$\mathbf{H}_H^{(1)} = H_7 + H_8 + H_9 \quad (3.18)$$

$$\mathbf{H}_H^{(2)} = H_{10} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{H}_R^{(o)} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 \quad (3.20)$$

$$\mathbf{H}_R^{(1)} = R_7 + R_8 + R_9 \quad (3.21)$$

$$\mathbf{H}_R^{(2)} = R_{10} \quad (3.22)$$

Im einzelnen lauten die Terme wie folgt:

H-System:

$$H_1 = w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) \{D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\} S_1(\vec{x}',\vec{y}') w_s(\vec{y}') \quad (3.23)$$

$$H_2 = -v_s^+(\vec{y}) S_o^*(\vec{y},\vec{x}) \{D^*(\vec{x},\vec{x}') + V_H^*(\vec{x},\vec{Y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\} S_o^*(\vec{x}',\vec{y}') v_s(\vec{y}') \quad (3.24)$$

$$H_3 = \frac{1}{2} w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) w_s^+(\vec{y}') S_1(\vec{y}',\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_1(\vec{x}',\vec{y}'') w_s(\vec{y}'') S_1(\vec{x},\vec{y}''') w_s(\vec{y}''') \quad (3.25)$$

$$H_4 = \frac{1}{2} v_s^+(\vec{y}) S_o^*(\vec{y},\vec{x}) v_s^+(\vec{y}') S_o^*(\vec{y}',\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_o^*(\vec{x}',\vec{y}'') v_s(\vec{y}'') S_o^*(\vec{x},\vec{y}''') v_s(\vec{y}''') \quad (3.26)$$

$$H_5 = w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) S_o(\vec{x},\vec{y}') v_s^+(\vec{y}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} v_s(\vec{y}'') S_o(\vec{y}'',\vec{x}') S_1(\vec{x}',\vec{y}''') w_s(\vec{y}''') \quad (3.27)$$

$$H_6 = -w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) v_s^+(\vec{y}') S_o^*(\vec{y}',\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_o^*(\vec{x}',\vec{y}'') v_s(\vec{y}'') S_1(\vec{x},\vec{y}''') w_s(\vec{y}''') \quad (3.28)$$

$$H_7 = -w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) \{D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\} S_o(\vec{x}',\vec{y}') v_s^+(\vec{y}') \quad (3.29)$$

$$H_8 = -w_s^+(\vec{y}) S_1(\vec{y},\vec{x}) w_s^+(\vec{y}') S_1(\vec{y}',\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_o(\vec{x}',\vec{y}'') v_s^+(\vec{y}'') S_1(\vec{x},\vec{y}''') w_s(\vec{y}''') \quad (3.30)$$

$$H_9 = v_s^+(\vec{y})S_o^*(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_1(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_o(\vec{x}',\vec{y}'')v_s^+,(\vec{y}'')S_o^*(\vec{x},\vec{y}''')\,v_s(\vec{y}''') \quad (3.31)$$

$$H_{10} = \frac{1}{2}w_s^+(\vec{y})S_1(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_1(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_o(\vec{x}',\vec{y}'')v_s^+,(\vec{y}'')S_o(\vec{x},\vec{y}''')\,v_s^+(\vec{y}''') \quad (3.32)$$

R-System:

$$R_1 = v_s^+(\vec{y})S_1^*(\vec{y},\vec{x})D^*(\vec{x},\vec{x}')S_1^*(\vec{x}',\vec{y}')v_s\ (\vec{y}') \quad (3.33)$$

$$R_2 = -w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})D(\vec{x},\vec{x}')S_o(\vec{x}',\vec{y}')w_s\ (\vec{y}') \quad (3.34)$$

$$R_3 = \frac{1}{2}v_s^+(\vec{y})S_1^*(\vec{y},\vec{x})v_s^+,(\vec{y}')S_1^*(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_1^*(\vec{x}',\vec{y}'')v_s,(\vec{y}'')S_1^*(\vec{x},\vec{y}''')\,v_s(\vec{y}''') \quad (3.35)$$

$$R_4 = \frac{1}{2}w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_o(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_o(\vec{x}',\vec{y}'')w_s,(\vec{y}'')S_o(\vec{x},\vec{y}''')\,w_s(\vec{y}''') \quad (3.36)$$

$$R_5 = w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})S_1(\vec{x},\vec{y}')v_s^+(\vec{y}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}v_s,(\vec{y}'')S_1(\vec{y}'',\vec{x}')S_o(\vec{x}',\vec{y}''')\,w_s,(\vec{y}''') \quad (3.37)$$

$$R_6 = -w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})v_s^+,(\vec{y}')S_1^*(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_1^*(\vec{x}',\vec{y}'')v_s,(\vec{y}'')S_o(\vec{x},\vec{y}''')\,w_s(\vec{y}''') \quad (3.38)$$

$$R_7 = -w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})D(\vec{x},\vec{x}')S_1(\vec{x}',\vec{y}')v_s^+\ (\vec{y}') \quad (3.39)$$

$$R_8 = w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_o(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_1(\vec{x}',\vec{y}'')v_s^+,(\vec{y}'')S_o(\vec{x},\vec{y}''')\,w_s(\vec{y}''') \quad (3.40)$$

$$R_9 = -v_s^+(\vec{y})S_1^*(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_o(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_1(\vec{x}',\vec{y}'')v_s^+,(\vec{y}'')S_1^*(\vec{x},\vec{y}''')\,v_s(\vec{y}''') \quad (3.41)$$

$$R_{10} = \frac{1}{2}w_s^+(\vec{y})S_o(\vec{y},\vec{x})w_s^+,(\vec{y}')S_o(\vec{y}',\vec{x}')\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}S_1(\vec{x}',\vec{y}'')v_s^+,(\vec{y}'')S_1(\vec{x},\vec{y}''')\,v_s^+(\vec{y}''') \quad (3.42)$$

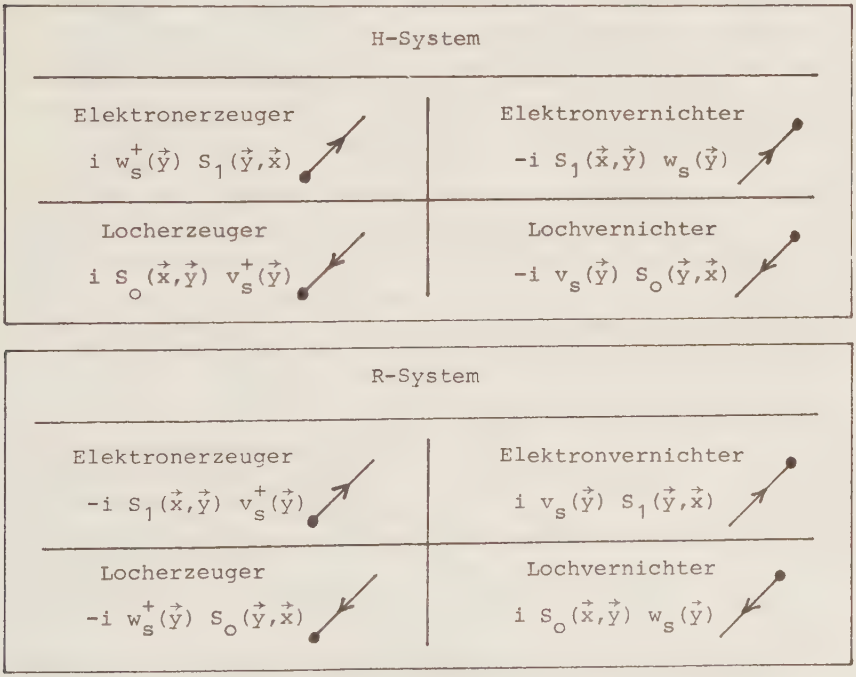
Im Hamiltonoperator $H_H^{(o)}$ aus Gl. (3.17) taucht noch ein bezüglich der Elektronenkoordinate $\vec{x}$ konstanter Summand auf:

$$C := \mathrm{Spur}[V_H(\vec{x},\vec{Y})S_o(\vec{x},\vec{x})] = -2e^2 \sum_{\vec{n}} \int d^3x\, \frac{S_o(\vec{x},\vec{x})}{|\vec{x}-\vec{Y}_{\vec{n}}|} \quad (3.43)$$

C beschreibt gerade die Energie der abgeschirmten Wasserstoffprotonen im Feld der Metallelektronen. WAHL konnte zeigen, daß C zwar divergiert, sich aber in der Gesamtenergiebilanz genau gegen eine entsprechende Divergenz in der Gittergleichung,

nämlich die Wechselwirkung zwischen Protonen und Gitterionen, kompensiert [12]. Wir werden C daher in Zukunft als additive Energieverschiebung behandeln und mit dem Eigenwert $\omega$ zusammenfassen.

Um einen genauen Einblick in die Struktur der Hamiltonoperatoren (3.15), (3.16) zu bekommen, wollen wir jeden einzelnen Term mit Hilfe der aus der Quantenelektrodynamik stammenden und in vielen Bereichen der Physik so erfolgreich angewendeten Feynman-Diagramme interpretieren [33,34]. Wir müssen dazu, je nach betrachtetem System, unterschiedliche Zuordnungen zwischen Erzeugern und Vernichtern und Elementardiagrammen vornehmen:




Man kann sich diese Interpretationen relativ leicht merken, wenn man beachtet, daß gemäß der Elektron-Loch-Vorstellung mit jedem Projektor $S_1(\vec{x},\vec{y})$ ein Teilchenoperator, mit jedem $S_o(\vec{x},\vec{y})$ ein Antiteilchenoperator verknüpft ist. Der Unterschied

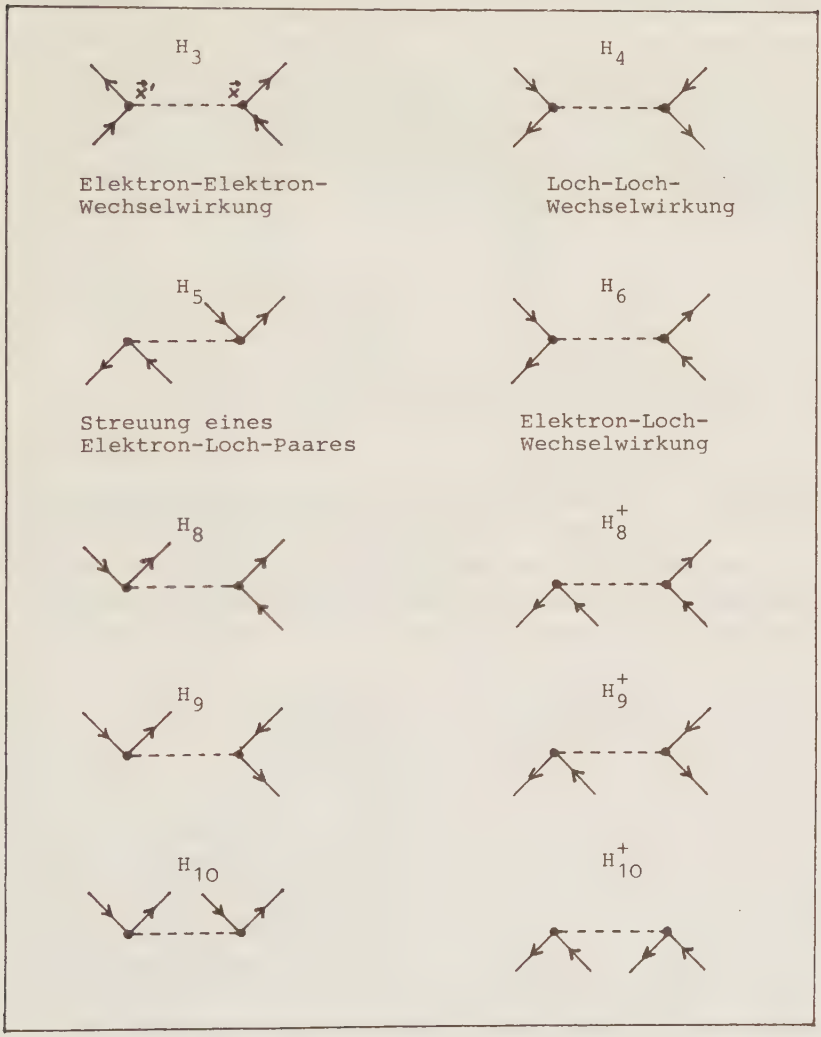
zwischen dem H- und R-System besteht dann (bis auf das Vorzeichen) gerade in den vertauschten Rollen der Operatoren v und w.

Die graphentheoretische Deutung der Erzeuger und Vernichter ist anschaulich und für beide Systeme identisch: Jeder von einem Vertex (= Wechselwirkungspunkt) nach oben weggehende oder von oben ankommende Pfeil beschreibt die Erzeugung eines Teilchens oder Antiteilchens. Entsprechend charakterisieren wir die Vernichtung eines Elektrons oder eines Lochs durch einen Strahl, der von unten auf einen Vertex zu- bzw. nach unten von einem Vertex wegläuft. Der Unterschied zwischen Teilchen (Elektron) und Antiteilchen (Loch) spiegelt sich in der Pfeilrichtung wider: So repräsentiert jeder nach oben zeigende Pfeil - unabhängig davon, ob oberhalb oder unterhalb eines Vertex - ein sich mit der Zeit vorwärts bewegendes Teilchen, also in unserem Sinne ein Elektron oberhalb der Fermikante; dagegen beschreiben wir ein Antiteilchen, d.h. einen Lochzustand unterhalb der Fermikante, durch einen zeitrückwärts laufenden, also nach unten gerichteten Strahl.

Durch die angeführten Identifikationen ergeben sich vollständig analoge graphische Interpretationen der einzelnen Ausdrücke in $\mathbb{H}_H$ und $\mathbb{H}_R$. Wir begnügen uns deshalb damit, die einzelnen Beiträge z.B. des H-Systems diagrammtechnisch darzustellen und, falls möglich, physikalisch zu deuten. Beginnen wir mit den Zweifermionenwechselwirkungstermen in $\mathbb{H}_H$:

| | | |
|---|---|---|
| $H_1$ : | | individuelle Bewegung eines Elektrons (Hartree-Fock-Energie plus Energie im Feld der Protonen) |
| $H_2$ : | | individuelle Bewegung eines Lochs |
| $H_7$ : | | |
| $H_7^+$ : | | |

Die Vierfermionenwechselwirkungsausdrücke in $H_H$ führen zu folgenden Feynman-Graphen:




FEYNMAN bezeichnet diese zehn Diagramme als "the fundamental diagrams", aus denen sich alle Prozesse höherer Ordnung (z.B. in der Störungstheorie) zusammensetzen lassen (FEYNMAN [35], S. 258).

Wir werden später (§ 10) noch einmal auf die graphentheoretische Darstellung zurückkommen und insbesondere den Prozeß $H_5$, den man nach HAKEN auch als "den gekoppelten Transport von Elektron und Defektelektron" (HAKEN [32], S. 170) interpretieren kann, zu einer quasistörungstheoretischen Verbesserung unseres Teilinversionsverfahrens benützen. Gerade diese Teilinversion der Eigenwertgleichung (3.10) und die explizite Diskussion unseres in § 2 erwähnten Abbruchverfahrens sind Gegenstand der Untersuchungen des nächsten Abschnitts.

## § 4. Abbruchverfahren und Teilinversion der Funktionalgleichung

Zur Berechnung von Eigenzuständen aus der Funktionalgleichung (3.10) kann man ein Abbruchverfahren formulieren und damit einen Satz von endlich vielen gekoppelten Vielteilchengleichungen herausblenden. Wir orientieren uns an der Bezeichnungsweise von [11] und führen zunächst geeignete Basiszustände im v-w-Raum ein:

$$|\phi^{m+J,m'+J'}(\underset{s}{x})\rangle := \prod_{i=0}^{m+J} w^{+}_{s_i}(\vec{y}_i)\, S_1(\vec{y}_i,\vec{x}_i) \cdot \prod_{j=0}^{m} v^{+}_{s'_j}(\vec{y}'_j)\, S^{*}_{0}(\vec{y}'_j,\vec{x}'_j) \cdot$$

$$\cdot \prod_{i'=0}^{m'+J'} v^{+}_{s''_{i'}}(\vec{y}''_{i'})\, S^{*}_{1}(\vec{y}''_{i'},\vec{x}''_{i'}) \cdot \prod_{j'=0}^{m'} w^{+}_{s'''_{j'}}(\vec{y}'''_{j'})\, S_0(\vec{y}'''_{j'},\vec{x}'''_{j'})\,|0_{vw}\rangle \qquad (4.1)$$

Dabei sollen die Faktoren, die zum Multiplikationsindex 0 gehören, jeweils als Einheitsoperatoren 1 definiert sein. Mit den Interpretationen aus § 3 ist die Zusammensetzung dieser Basisvektoren leicht zu verstehen: $|\phi^{m+J,m'+J'}\rangle$ beschreibt im Rahmen unserer Valenzbanddarstellung (m+J) Elektronen oberhalb der Fermikante und m Löcher unterhalb der Fermikante für das H-System. Ganz analog verhält es sich für das R-System. Wir können also J mit der Anzahl der durch die Wasserstoffatome eingebrachten Überschußelektronen im H-System und m mit der Anzahl der zur Beschreibung von Elementaranregungen (z.B. Exzitonen)

im H-System mitaufgenommenen Teilchen-Antiteilchen-Paare identifizieren. J' und m' sind die entsprechenden Größen für das Referenzsystem.

In unserer Kurzschreibweise auf der linken Seite von Gl. (4.1) und in den folgenden Formeln repräsentiert x den ganzen Satz von Ortskoordinaten sowohl der (m+J) Elektronen und m Löcher des H-Systems als auch der (m'+J') Teilchen und m' Antiteilchen des R-Systems:

$$x \equiv (\vec{x}\,;\vec{x}'\,;\vec{x}''\,;\vec{x}''') \equiv (\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_{m+J};\ \vec{x}'_1 \ldots \vec{x}'_m;\ \vec{x}''_1 \ldots \vec{x}''_{m'+J'};\ \vec{x}'''_1 \ldots \vec{x}'''_{m'}) \qquad (4.2)$$

s charakterisiert ein entsprechendes Tupel von Spinkoordinaten.

Aus den Basisvektoren (4.1) lassen sich nun in gewohnter Weise Projektionsoperatoren konstruieren:

$$\mathbb{P}^{M+J,M'+J'} := \sum_{m=0}^{M} \sum_{m'=0}^{M'} \mathbb{P}^{m+J,m'+J'} \qquad (4.3)$$

mit

$$\mathbb{P}^{m+J,m'+J'} := \frac{1}{(m+J)!\,m!\,(m'+J')!\,m'!}\ |\Phi^{m+J,m'+J'}><\Phi^{m+J,m'+J'}| \qquad (4.4)$$

Dabei fordern wir die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{J,J'=0}^{\infty} \lim_{M,M'\to\infty} \mathbb{P}^{M+J,M'+J'} = 1 \qquad (4.5)$$

und die Projektoreigenschaft

$$<\Phi^{m+J,m'+J'}|\ \mathbb{P}^{M+J,M'+J'} = \begin{cases} <\Phi^{m+J,m'+J'}| & \text{falls } m \leq M \text{ und } m' \leq M' \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \qquad (4.6)$$

Für eine feste Zahl von Zusatzelektronen J, J' ist es also gerade die Vorgabe geeigneter M (=Zahl der insgesamt berück-

sichtigten Teilchen-Loch-Paare im H-System) und M' (entsprechend im R-System), die die Genauigkeit und damit die Güte der Approximation bestimmen.

Das symmetrische Einschieben der Projektoren (4.3) in das Funktionalsystem (3.10) liefert eine Näherungseigenwertgleichung zur Berechnung approximativer Eigenwerte und -zustände:

$$\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{B}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle = \omega^{(M,M')}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \qquad (4.7)$$

Durch Projektion von links mit den adjungierten Basiszuständen aus Gl. (4.1) erhalten wir für jedes feste Tupel (J,J', M,M') ein endliches System gekoppelter Gleichungen, das wegen Gl. (4.6) die Gestalt

$$\langle\Phi^{m+J,m'+J'}|\,\mathbb{B}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle = \omega^{(M,M')}\langle\Phi^{m+J,m'+J'}|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \qquad (4.8)$$

mit $m \leq M$ und $m' \leq M'$ annimmt. Das in § 2 angesprochene Konvergenzproblem des NTD-Verfahrens stellt sich jetzt für festgewählte J,J' in der Form:

$$\lim_{M,M'\to\infty} \omega^{(M,M')} = \omega \qquad (4.9)$$

$$\lim_{M,M'\to\infty} |\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle = |\Phi_{HR}\rangle \qquad (4.10)$$

Für die weiteren Betrachtungen wollen wir uns die Zahl der Wasserstoffzusatzelektronen J,J' für das H- bzw. R-System beliebig, aber fest vorgeben. Ebenso soll die Anzahl M,M' der Teilchen-Antiteilchen-Paare in beiden Systemen festgehalten werden. Definieren wir dann für jedes $m \leq M$ und $m' \leq M'$ die Wellenfunktion

$$h^{m,m'}(J,J'|\tfrac{x}{s}) := \langle\Phi^{m+J,m'+J'}(\tfrac{x}{s})\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \quad , \qquad (4.11)$$

so ergibt sich aus Gl. (4.8) unter Verwendung der Gln. (4.3),

(4.4) ein endliches Operatormatrixgleichungssystem:

$$\int dx \sum_s \sum_{\nu=0}^{M} \sum_{\nu'=0}^{M'} \frac{1}{(\nu+J)!\nu!(\nu'+J')!\nu'!} \langle \Phi^{m+J,m'+J'}(\underset{\sigma}{z}) | \mathbb{B} | \Phi^{\nu+J,\nu'+J'}(\underset{s}{x}) \rangle \cdot h^{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{\sigma}{z})$$

$$= \omega^{(M,M')} \, h^{m,m'}(J,J'|\underset{\sigma}{z}) \qquad (4.12)$$

$m=0,1,\ldots,M \; ; \quad m'=0,1,\ldots,M'$

Der Deutlichkeit halber haben wir Integrations- und Summationszeichen explizit angeschrieben. Man muß dabei allerdings beachten, daß die Integration über x konkret eine hochdimensionale Integration über alle Raumkoordinaten von Teilchen und Antiteilchen im H- und R-System beinhaltet. Ebenso bedeutet die Summation über s eine Summation über alle Spinkoordinaten von Elektronen und Löchern aus beiden Systemen.

Eine sehr kompakte und leicht zu behaltende Schreibweise bekommen wir, wenn wir die Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$ des Differenzhamiltonoperators $\mathbb{B}$ definieren:

$$B^{m,m'}_{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{\sigma}{z};\underset{s}{x}) := \frac{1}{(\nu+J)!\nu!(\nu'+J')!\nu'!} \langle \Phi^{m+J,m'+J'}(\underset{\sigma}{z}) | \mathbb{B} | \Phi^{\nu+J,\nu'+J'}(\underset{s}{x}) \rangle \qquad (4.13)$$

Das Gleichungssystem (4.12) lautet damit für feste J,J' und M,M', jetzt wieder in der Notation unserer erweiterten Einsteinkonvention aufgeschrieben:

$$B^{m,m'}_{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{\sigma}{z};\underset{s}{x}) \, h^{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{s}{x}) = \omega^{(M,M')} \, h^{m,m'}(J,J'|\underset{\sigma}{z}) \qquad (4.14)$$

$m=0,1,\ldots,M \; ; \quad m'=0,1,\ldots,M'$

Um die Wirkung des Abbruchverfahrens und die Struktur des Hamiltonoperators deutlicher werden zu lassen, wollen wir dieses "Matrixgleichungssystem" etwas ausführlicher darstellen: Rein formal kann man das abgeschnittene System (4.14) ganz analog zu einem algebraischen Eigenwertproblem schreiben:

$$\underline{\underline{B}} \cdot H^{\downarrow} = \omega^{(M,M')} \cdot H^{\downarrow} \qquad (4.15)$$

Der Operator $\underline{\underline{B}}$ ist in diesem Sinne eine quadratische Matrix vom Rang (M+1), wobei jedes einzelne Matrixelement $\underline{\underline{B}}^{m}{}_{\nu}$ wieder als eine quadratische Matrix aufzufassen ist, diesmal vom Rang (M'+1). Ebenso ist der Eigenvektor $H^{\downarrow}$ als (M+1)-elementiger Spaltenvektor zu verstehen, dessen einzelne Komponenten $(H^{\downarrow})^{m}$ selbst wiederum aus den (M'+1) vielen Wellenfunktionen $h^{m,\nu'}$ ($\nu'$=0,1,...,M') zusammengesetzt sind. Die Abb. 1 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Situation.

Die Analogie mit einem algebraischen Matrixgleichungssystem darf aber nicht zu weit getrieben werden, denn bei unserem "Produkt" zwischen der "Matrix" $\underline{\underline{B}}$ und dem "Eigenvektor" $H^{\downarrow}$ handelt es sich ja nicht um gewöhnliche c-Zahl-Multiplikationen wie in der linearen Algebra, sondern um die Verbindung vielargumentiger Funktionen, die durch Integraloperatoren aneinander anschließen.

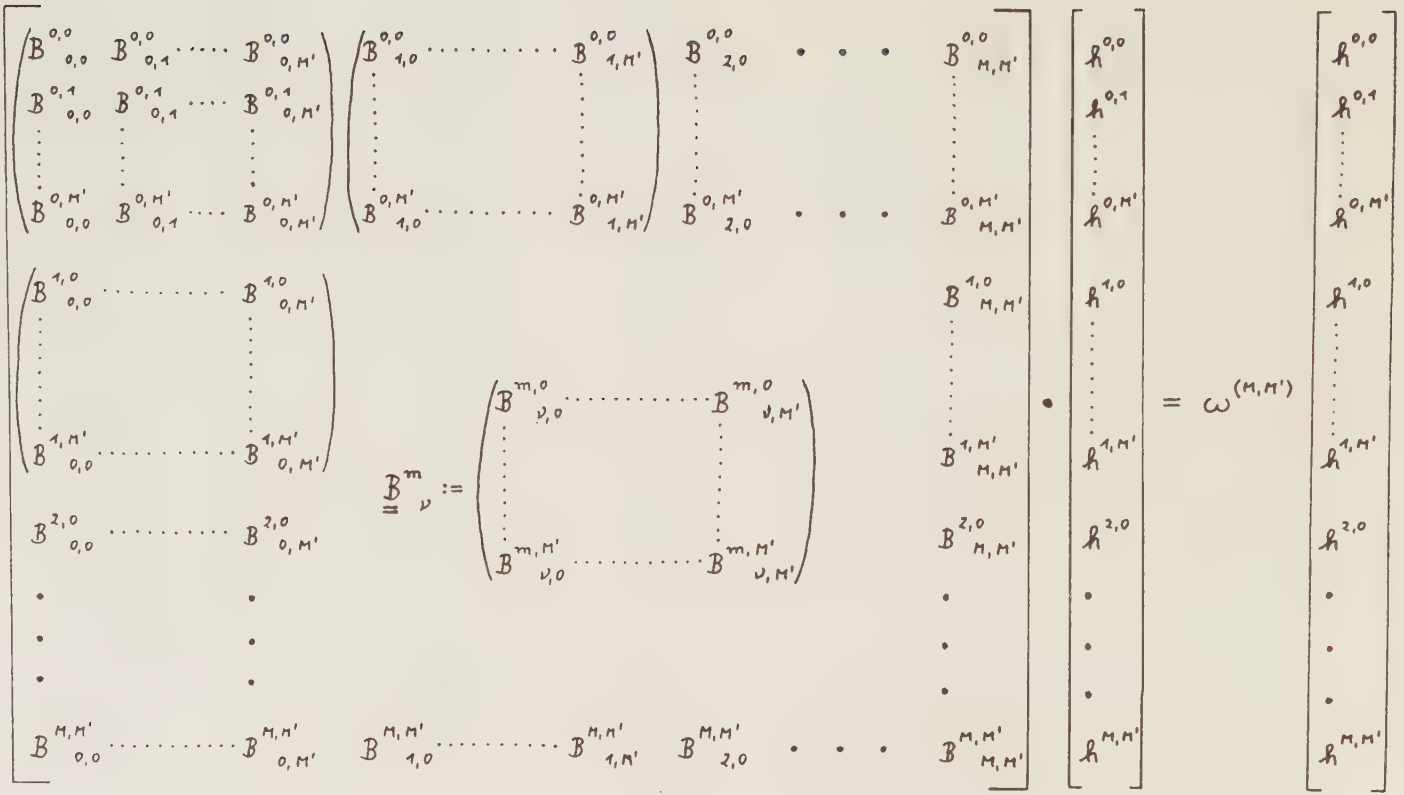


Abb. 1 : Abgebrochenes NTD-System

Die Darstellung des abgeschnittenen NTD-Systems in Abb. 1, insbesondere die Veranschaulichung der abgebrochenen NTD-Matrix $\underline{\underline{B}}$, ist zwar formal richtig, kann aber aufgrund der speziellen Struktur unseres Hamiltonoperators noch wesentlich vereinfacht werden. Viele der Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$, verschwinden nämlich je nach Konstellation der Indexpaare $(m,\nu)$ und $(m',\nu')$. Um dies einzusehen, betrachten wir die Definition (4.13) der Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$, und die Zerlegung (3.11) des Funktionaloperators $\mathbb{B}$ in seine Konstituenten (3.15) bis (3.43). Da der Operator $\mathbb{B}$ in einen Hamiltonoperator $\mathbb{H}_H$ des H-Systems und einen Hamiltonoperator $\mathbb{H}_R$ des R-Systems zerfällt und weil sich die Operatoren des H-Systems $(w^+ \cdot S_1,\ S_o \cdot v^+)$ problemlos (d.h. ohne Kontraktionen) durch die Erzeuger und Vernichter des Referenzsystems $(S_1 \cdot v^+,\ w^+ \cdot S_o)$ durchziehen lassen, muß für jedes nichtverschwindende Matrixelement $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$, mindestens eine der Bedingungen

$$m = \nu \qquad \text{oder} \qquad m' = \nu'$$

erfüllt sein. Wir demonstrieren diese Forderung an einem Beispiel: Nach Definition aus Gl. (4.13) ist

$$B^{1,o}_{o,1} = \frac{1}{J!(1+J')!} \langle \Phi^{1+J,o+J'} | \mathbb{B} | \Phi^{o+J,1+J'} \rangle \ .$$

In dem Ket-Zustand $|\Phi^{o+J,1+J'}\rangle$ kommen J Elektronenerzeuger $(w^+ \cdot S_1)$ des H-Systems und J' Elektronenerzeuger $(v^+ \cdot S_1^*)$ des R-Systems vor (vgl. Def. (4.1)). Diese Erzeugungsoperatoren werden vollständig kompensiert von den J Vernichtern $(S_1 \cdot w)$ des H-Systems und J' Vernichtern $(S_1^* \cdot v)$ des R-Systems, die in dem Bra-Zustand $\langle \Phi^{1+J,o+J'}|$ stehen. Um nun den einen Elektron-Loch-Paarerzeuger $(v^+ S_1^* \cdot w^+ S_o)$ des R-Systems aus dem Ket-Vektor $|\Phi^{o+J,1+J'}\rangle$ zu kompensieren, müßte der Funktionaloperator $\mathbb{B}$ einen Term mit einem entsprechenden Elektron-Loch-Paarvernichter $(S_1^* v \cdot S_o w)$ enthalten. Ein solcher Term wäre z.B. $R_7^+$ (vgl. Gl. (3.39)). Gleichzeitig, d.h. im selben Term, müßte $\mathbb{B}$ aber auch einen Paarerzeuger $(w^+ S_1 \cdot v^+ S_o^*)$ des H-Systems enthalten, um den Paarvernichter $(S_1 w \cdot S_o^* v)$ aus dem Bra-Vektor $\langle \Phi^{1+J,o+J'}|$ eliminieren zu können. Einen derartigen Term, der sowohl aus

einem Paarvernichter des R-Systems als auch aus einem Paarerzeuger des H-Systems besteht, kann man in $\mathbb{B}$ jedoch nicht finden, da der Hamiltonoperator vollständig in einen Anteil des H-Systems und einen Anteil des Referenzsystems zerfällt. Es ergibt sich daher unmittelbar:

$$B^{1,o}_{o,1} = 0.$$

Eine weitere Forderung kann durch ganz analoge Überlegungen hergeleitet werden: Infolge der vorigen Betrachtungen sei z.B. $m' = \nu'$ vorausgesetzt. Da der Differenzhamiltonoperator $\mathbb{B}$ maximal zwei Teilchen-Antiteilchen-Paarerzeuger enthält (nämlich in den Termen $H_{10}$ aus Gl. (3.32) und $R_{10}$ aus Gl. (3.42)), kann in dem Matrixelement

$$B^{m,m'}_{\nu,m'} = \frac{1}{(\nu+J)!\,\nu!\,(m'+J')!\,m'!} \langle \Phi^{m+J,m'+J'} | \mathbb{B} | \Phi^{\nu+J,m'+J'} \rangle$$

die Anzahl m der Elektron-Loch-Paarvernichter und die Anzahl $\nu$ der Elektron-Loch-Paarerzeuger auch nur eine Differenz von höchstens 2 aufweisen. In allen anderen Fällen verschwindet $B^{m,m'}_{\nu,m'}$ automatisch.

Wir fassen diese Bemerkungen zusammen und formulieren den

Satz: Das Matrixelement $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$ ist dann und nur dann von Null verschieden, wenn eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllt ist:
i) $m = \nu$ und $|m' - \nu'| \leq 2$
oder
ii) $m' = \nu'$ und $|m - \nu| \leq 2$ .

Beweis: Unmittelbar ersichtlich aus der Struktur des Differenzhamiltonoperators $\mathbb{B}$.

Als Folgerung aus diesem Satz ergibt sich die in Abb. 2 dargestellte Streifenstruktur der NTD-Matrix: Die Gesamtmatrix $\underline{\underline{B}}$ setzt sich als quadratische Matrix vom Rang (M+1) aus mehreren

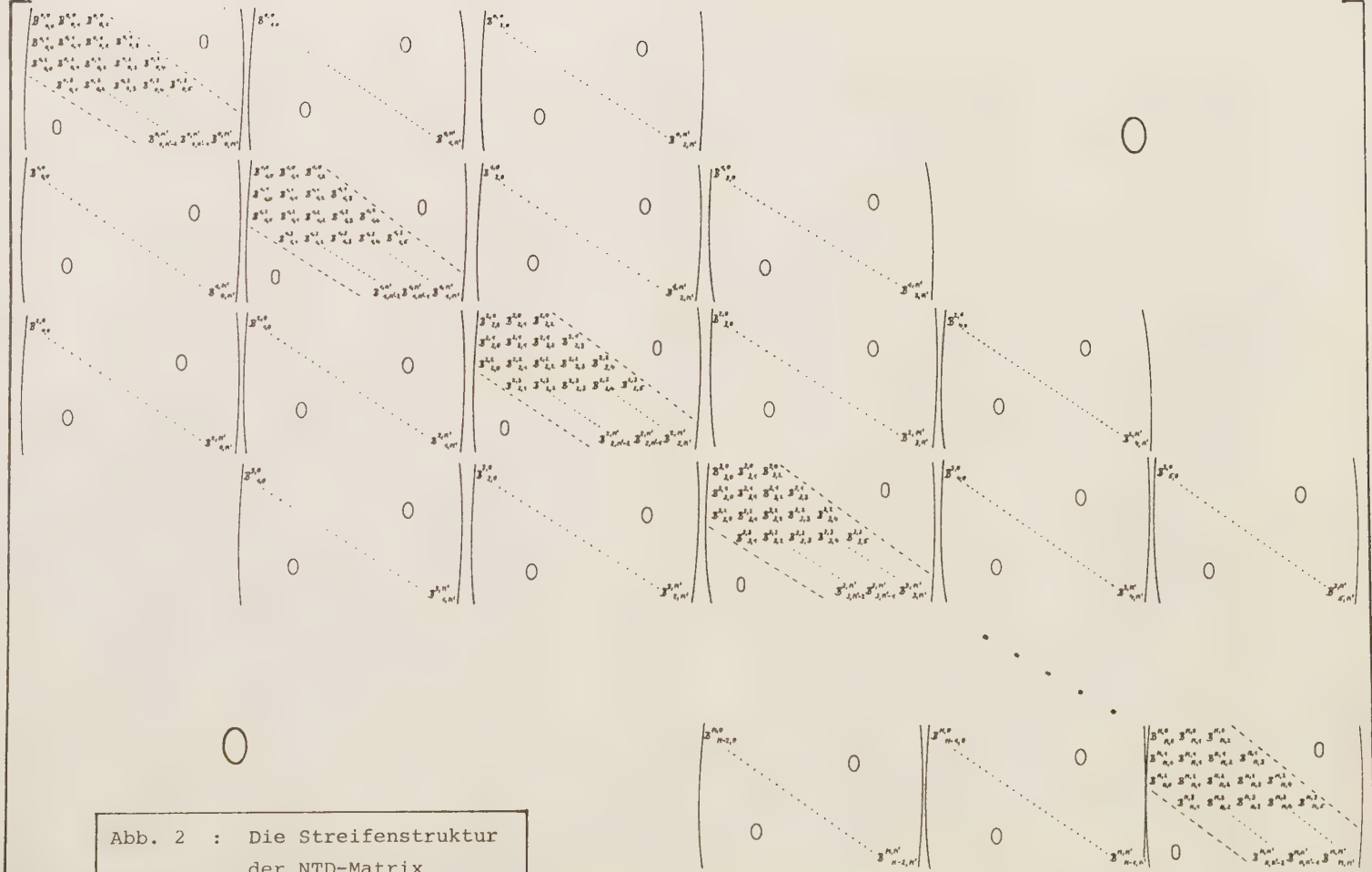


Abb. 2 : Die Streifenstruktur der NTD-Matrix

Im Rahmen des Elektronengasmodells ist es gerechtfertigt, die Fermiverteilungsfunktion (5.13) und damit natürlich auch ihre Komplementfunktion (5.14) als Stufenfunktion mit sphärischer Symmetrie (Fermi-Kugel) anzusetzen:

$$f_{\vec{k}} = \Theta(\xi - |\vec{k}|) \tag{8.21}$$

$$g_{\vec{k}} = \Theta(|\vec{k}| - \xi) \tag{8.22}$$

Mit $\xi$ bezeichnen wir dabei den Betrag des Fermi-Wellenvektors $\vec{k}_F$, der durch die Bedingung

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \xi^2 \tag{8.23}$$

für jedes einzelne Metall festgelegt und in der Literatur tabelliert ist [z.B. 40 (Chap. 2)].

Eine weitgehend analytisch durchführbare Auswertung der Dreifachintegrationen über die Wellenvektoren $\vec{p}_1$, $\vec{p}_2$, $\vec{p}_3$ in Gl. (8.20) ist nur dann möglich, wenn wir die Funktionen $F^O(\vec{k})$ und $F(\vec{k})$ in den Zusatzpotentialen der höheren NTD-Approximation durch einfache Größen ersetzen können. In einer ersten Näherung wollen wir deshalb annehmen, daß das Wirtsgitter unter dem Einfluß des eingelagerten Protons nicht verzerrt wird, so daß die gestörten Gleichgewichtslagen $\vec{X}_j$ der Kristallionen mit den Idealgitterpositionen $\vec{X}_j^O$ zusammenfallen. Dies bedeutet, daß wir das Differenzpotential $V_D$ in sämtlichen Zusatztermen der höheren Näherung vernachlässigen und die Funktionen $F^O$ und $F$ gemäß den Gln. (8.16) bzw. (8.18) durch

$$F^O(\vec{k}) = 0 \quad \text{für alle } \vec{k} \tag{8.24}$$

und

$$F(\vec{k}) = -1 \text{ für alle } \vec{k} \tag{8.25}$$

approximieren. Die Folge davon ist die, daß das Referenzsystem aus jedem einzelnen Zusatzsummanden in Gl. (8.20) vollkommen eliminiert wird; insbesondere entfällt der erste Zusatzterm

in Gl. (8.20) ganz.

Diese ziemlich starke Vereinfachung bringt eine weitere Näherungsannahme mit sich, die die Eigenfunktionen des Hartree-Fock-Operators betrifft. Durch die Vernachlässigung des Differenzpotentials $(V_w - V_w^o)$ in den Zusatzgliedern der höheren Näherung wird nämlich der Hartree-Fock-Operator $D(\vec{x},\vec{x}')$ des gestörten Wirtskristalls identisch mit dem Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{x},\vec{x}')$ des Idealgitters (vgl. Gl. (7.33)):

$$D(\vec{x},\vec{x}') \approx D_o(\vec{x},\vec{x}') \tag{8.26}$$

Dies impliziert automatisch, daß wir dann auch die modifizierten Blochfunktionen $b_{\vec{k}}(\vec{x})$ des ausgelenkten Metallgitters (vgl. Gl. (5.3)) mit den Einelektronenfunktionen $b_{\vec{k}}^o(\vec{x})$ des ungestörten Idealkristalls identifizieren müssen, die wir ja bereits in der nullten Näherung in Gl. (6.19) genauso wie im freien Fermigasmodell in Gl. (8.9) durch ebene Wellen ersetzt haben:

$$b_{\vec{k}}(\vec{x}) \approx b_{\vec{k}}^o(\vec{x}) \approx \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \tag{8.27}$$

Gl. (8.27) verträgt sich exakt mit den Darstellungen (8.10) und (8.11), so daß wir eine in sich konsistente Theorie erhalten.

Wir wollen nun anhand eines charakteristischen Terms aus Gl. (8.20) demonstrieren, welche Schwierigkeiten bei der weiteren Auswertung der Integrale auftreten. Dazu betrachten wir den einfachsten, unter den Näherungen (8.24), (8.25) nichtverschwindenden Spurterm in Gl. (8.20). Dieser lautet:

$$L_1 := \frac{-me^4}{8\pi^7 \hbar^2} \int d^3p_3 \; g_{\vec{p}_3} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \; \frac{g_{\vec{p}_1}\, f_{\vec{p}_2}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot \tag{8.28}$$

$$\cdot \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \cdot e^{i\vec{p}_3\cdot(\vec{z}-\vec{z}')}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

quadratischen Blockmatrizen $\underline{\underline{B}}^{m}{}_{\nu}$ (Def. vgl. Abb. 1) vom Rang (M'+1) zusammen. An eine Diagonalblockmatrix $\underline{\underline{B}}^{m}{}_{m}$ schließen sich im allgemeinen Fall (vgl. z.B. die dritte Zeile in Abb. 2) jeweils nach links und nach rechts zwei (echte) Diagonalmatrizen an. Die erste nach rechts anschließende Matrix ist $\underline{\underline{B}}^{m+1}{}_{m}$ und enthält die Anteile aus $\mathbb{H}_H^{(1)+}$. Die nächste nach rechts anknüpfende Diagonalmatrix ist $\underline{\underline{B}}^{m+2}{}_{m}$ und beschreibt die Beiträge, die aus $\mathbb{H}_H^{(2)+}$ kommen. Ganz entsprechend repräsentieren die an $\underline{\underline{B}}^{m}{}_{m}$ auf der linken Seite anschließenden Diagonalmatrizen $\underline{\underline{B}}^{m-1}{}_{m}$ und $\underline{\underline{B}}^{m-2}{}_{m}$ die Anteile, die aus den Hamiltonoperatoren $\mathbb{H}_H^{(1)}$ bzw. $\mathbb{H}_H^{(2)}{}^{m}$ stammen.
Schauen wir uns die Diagonalblockmatrix $\underline{\underline{B}}^{m}{}_{m}$ selbst an, so weist sie genau dieselbe Streifengestalt wie die Gesamtmatrix auf: Ausgehend von einem Diagonalelement $B^{m,m'}{}_{m,m'}$ schließen nach rechts die Matrixlemente $B^{m,m'}{}_{m,m'+1}$ und $B^{m,m'}{}_{m,m'+2}$ an, die den Einfluß der Hamiltonoperatoren $\mathbb{H}_R^{(1)+}$ bzw. $\mathbb{H}_R^{(2)+}$ beschreiben. Die Anteile aus $\mathbb{H}_R^{(1)}$ und $\mathbb{H}_R^{(2)}$ stecken dagegen in den Matrixelementen $B^{m,m'}{}_{m,m'-1}$ bzw. $B^{m,m'}{}_{m,m'-2}$, die auf der linken Seite der Diagonale die "Fünferstreifenstruktur" vervollständigen. Die Beiträge aus $\mathbb{H}_H^{(o)}$ und $\mathbb{H}_R^{(o)}$ sind alle in den Diagonaltermen $B^{m,m'}{}_{m,m'}$ selbst enthalten. Details über die Berechnung einzelner Matrixelemente findet man in § 7 und in Anhang B.

Das Gleichungssystem (4.14) verknüpft für jedes $m \in \{0,1,\ldots,M\}$ und $m' \in \{0,1,\ldots,M'\}$ die Komponente $h^{m,m'}$ des Zustandsvektors $|\phi_{HR}^{(M,M')}\rangle$ mit allen anderen Komponenten $h^{\nu,\nu'}$. Im Prinzip ist es nun möglich, aus den gekoppelten Gleichungen genäherte J-Teilchenzustände des H-Systems und J'-Teilchenzustände des Referenzsystems zu berechnen. Für die Praxis muß man dazu allerdings versuchen, die höheren Mehrteilchenwellenfunktionen, d.h. diejenigen Komponenten $h^{\nu,\nu'}$ mit großen $\nu$ oder $\nu'$, zu eliminieren und die Vielteilchenwellenfunktionen Schritt für Schritt möglichst bis auf Einelektronenfunktionen zurückzuführen. Den Algorithmus für ein solches Eliminationsverfahren kann man sich ganz analog zur Lösungsprozedur bei linearen Gleichungssystemen vorstellen: Man startet mit der Eigenwertgleichung der höchsten

Stufe (d.h. $\nu = M$, $\nu' = M'$) und berechnet sich durch eine Inversion der Gleichung - falls möglich - die Wellenfunktion $h^{M,M'}$ in Abhängigkeit von den Wellenfunktionen kleinerer Ordnung. Das Ergebnis wird dann in die Eigenwertgleichung der nächst niedrigeren Stufe (z.B. $\nu = M$, $\nu' = M' - 1$) eingesetzt, und mit dieser Gleichung wird genauso verfahren. Die sukzessive Anwendung einer solchen Vorgehensweise gestattet es, das Gleichungssystem, wenigstens prinzipiell, bis auf eine Ein- oder Zweiteilchenschrödingergleichung herunter zu reduzieren.

Das Hauptproblem bei der oben geschilderten Methode liegt in der Inversion der einzelnen Eigenwertgleichungen, die meistens nur mit Einschränkungen und Vernachlässigungen möglich ist. Wir wollen im folgenden zeigen, wie sich wenigstens eine Teilinversion der abgebrochenen Funktionalgleichung (4.7) durchführen läßt. Dazu spalten wir den Funktionaloperator $\mathbb{B}$ in einen leicht zu diagonalisierenden Anteil $\mathbb{B}_o$ und einen Restterm $\mathbb{B}_{Rest}$ auf:

$$\mathbb{B} = \mathbb{B}_o + \mathbb{B}_{Rest} \tag{4.16}$$

Die abgebrochene Eigenwertgleichung (4.7) bekommt dadurch die Form:

$$\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}(\mathbb{B}_o - \omega^{(M,M')} \cdot 1)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle$$

$$= -\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{B}_{Rest}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \tag{4.17}$$

Mit Hilfe einer Greenfunktion $g_o^{M+J,M'+J'}$, die die linke Seite von Gl. (4.17) umkehrt

$$g_o^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}(\mathbb{B}_o - \omega^{(M,M')} \cdot 1)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle$$

$$= \mathbb{P}^{M+J,M'+J'}|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \quad , \tag{4.18}$$

lautet dann die teilinvertierte Funktionalgleichung:

$$\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle$$

$$= -\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}(\mathbb{B}-\mathbb{B}_o)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \qquad (4.19)$$

Kennen wir die durch Gl. (4.18) definierte Greenfunktion $\mathcal{G}_o$, so können wir aus Gl. (4.19) unmittelbar die Komponente $h^{\nu,\nu'}$ durch Projektion mit dem Basisvektor $\langle\Phi^{\nu+J,\nu'+J'}|$ berechnen:

$$h^{\nu,\nu'} = -\langle\Phi^{\nu+J,\nu'+J'}|\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}(\mathbb{B}-\mathbb{B}_o)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \qquad (4.20)$$

Das Vorgehen, um die Greenfunktion $\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'}$ explizit auszurechnen, soll im nächsten Paragraphen behandelt werden.

## § 5. Berechnung der Greenfunktion

Die Greenfunktion $\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'}$ ist durch Gl. (4.18) definiert:

$$\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'}\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}(\mathbb{B}_o-\omega\cdot 1)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle$$

$$= \mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\Phi_{HR}^{(M,M')}\rangle \qquad (5.1)$$

$\mathbb{B}_o$ stellt dabei einen mathematisch möglichst einfach zu diagonalisierenden Teil des Funktionaloperators $\mathbb{B}$ dar. Um die Greenfunktion explizit zu berechnen, müssen wir uns natürlich auf ein konkretes $\mathbb{B}_o$ festlegen. Eine praktische Aufteilung bekommen wir dann, wenn wir $\mathbb{B}_o$ im wesentlichen aus den Einteilchenanteilen von $\mathbb{H}_H^{(o)}$ und $\mathbb{H}_R^{(o)}$ zusammensetzen (vgl. Gln. (3.17), (3.20)):

$$
\begin{aligned}
\mathbb{B}_o = C &+ w_\rho^+(\vec{y})\; S_1(\vec{y},\vec{x})\; D(\vec{x},\vec{x}')\; S_1(\vec{x}',\vec{y}')\; w_\rho(\vec{y}') \\
&- v_\rho^+(\vec{y})\; S_o^*(\vec{y},\vec{x})\; D^*(\vec{x},\vec{x}')\; S_o^*(\vec{x}',\vec{y}')\; v_\rho(\vec{y}') \\
&- v_\rho^+(\vec{y})\; S_1^*(\vec{y},\vec{x})\; D^*(\vec{x},\vec{x}')\; S_1^*(\vec{x}',\vec{y}')\; v_\rho(\vec{y}') \\
&+ w_\rho^+(\vec{y})\; S_o(\vec{y},\vec{x})\; D(\vec{x},\vec{x}')\; S_o(\vec{x}',\vec{y}')\; w_\rho(\vec{y}')
\end{aligned}
\tag{5.2}
$$

Dabei haben wir das Protonenpotential $V_H(\vec{x},\vec{Y})$ aus den Termen $H_1$ (vgl. Gl. (3.23)) und $H_2$(vgl. Gl. (3.24)) abgespalten und dem Restoperator $\mathbb{B}_{Rest}$ zugeschlagen. Die (divergente) Konstante C (vgl. Gl. (3.43)) beschreibt die abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkung zwischen den in das Metall eingelagerten Protonen und dem Ensemble der Kristallelektronen. $D(\vec{x},\vec{x}')$ ist der Hartree-Fock-Operator (3.14) für die Metallelektronen. Wir wollen annehmen, daß wir die Lösungen des Hartree-Fock-Problems

$$
D(\vec{x},\vec{x}')\; b_{\vec{k}}(\vec{x}') = \varepsilon_{\vec{k}}\; b_{\vec{k}}(\vec{x}) \tag{5.3}
$$

kennen. Für den Fall eines ungestörten Kristalls handelt es sich bei $b_{\vec{k}}(\vec{x})$ gerade um die Blochfunktionen $b^o_{\vec{k}}(\vec{x})$ des Idealgitters. Die Eigenwerte $\varepsilon_{\vec{k}}$ sind dann die aus der üblichen Einelektronennäherung entstehenden Bandenergien zum Wellenvektor $\vec{k}$ [14].

Da der Operator $(\mathbb{B}_o - \omega \cdot 1)$, der von der Greenfunktion invertiert werden soll, diagonal bezüglich des Spins ist und keine Spin-Spin-Wechselwirkung enthält, können wir o.B.d.A. auch die Greenfunktion $\mathcal{G}_o$ als diagonal bezüglich des Spins behandeln. Dies führt uns zu folgendem Operatoransatz:

$$
\mathcal{G}_o^{M+J,M'+J'} = \sum_{m=0}^{M} \sum_{m'=0}^{M'} \frac{1}{(m+J)!\,m!\,(m'+J')!\,m'!} \cdot
$$

$$
\cdot\; |\Phi^{m+J,m'+J'}(\underset{\circ}{Y})\rangle\; G_o^{m,m'}(J,J'|y;z)\langle\Phi^{m+J,m'+J'}(\underset{\circ}{z})| \tag{5.4}
$$

Das Einsetzen des Ausdrucks (5.4) in Gl. (5.1) und die Projektion

mit den Basisvektoren $\{<\Phi^{\nu+J,\nu'+J'}(\overset{x}{s})\}_{\nu\leq M,\nu'\leq M'}$ liefern ein System von Bestimmungsgleichungen für die Matrixelemente der Greenfunktion:

$$G_o^{\nu,\nu'}(J,J'|x;z)\cdot Q(\overset{z}{s}|h) = h^{\nu,\nu'}(J,J'\ \overset{x}{s}) \qquad (5.5)$$

$$\nu=0,1,\ldots,M\ ;\quad \nu'=0,1,\ldots,M'$$

mit

$$Q(\overset{z}{s}|h) := <\Phi^{\nu+J,\nu'+J'}(\overset{z}{s})\,|\,(\mathbb{B}_o - \omega\cdot 1)\,\mathbb{P}^{M+J,M'+J'}\,|\,\Phi_{HR}^{(M,M')}> \qquad (5.6)$$

Dabei haben wir verwendet, daß die Matrixelemente $G_o^{\nu,\nu'}$ invariant bleiben unter einer Anwendung der Projektoren $S_o$ und $S_1$. Definieren wir nämlich zur Vereinfachung der Schreibweise

$$\hat{S}_i(\vec{x},\vec{y}) := \prod_j S_i(\vec{x}_j,\vec{y}_j) \quad , \qquad i \in \{o,1\} \quad , \qquad (5.7)$$

so gilt:

$$\hat{S}_1(\vec{x},\vec{y})\cdot\hat{S}_o^*(\vec{x}',\vec{y}')\cdot\hat{S}_1^*(\vec{x}'',\vec{y}'')\cdot\hat{S}_o(\vec{x}''',\vec{y}''')\cdot G_o^{\nu,\nu'}(J,J'|\vec{y},\vec{y}',\vec{y}'',\vec{y}''';\vec{z},\vec{z}',\vec{z}'',\vec{z}''')$$

$$= G_o^{\nu,\nu'}(J,J'|\vec{x},\vec{x}',\vec{x}'',\vec{x}''';\vec{z},\vec{z}',\vec{z}'',\vec{z}''') \qquad (5.8)$$

Für den Beweis der Beziehung (5.8) verweisen wir auf Anhang A.

Um den "roten Faden" nicht zu verlieren, möchten wir kurz einen Überblick über das weitere Vorgehen zur Bestimmung der Greenfunktion geben: Zunächst berechnen wir die in Gl. (5.6) definierte Funktion Q, indem wir alle Kontraktionen zwischen Erzeugern und Vernichtern ausführen, die bei der in Gl. (5.6) angegebenen Erwartungswertbildung entstehen. Danach entwickeln wir sämtliche in Q vorkommenden Operatoren $S_o$, $S_1$ und Wellenfunktionen $h^{\nu,\nu'}$ nach den Einelektronenfunktionen $b_k(\vec{x})$ aus Gl. (5.3). Den Hartree-Fock-Operator D ersetzen wir durch seine Spektraldarstellung.

Nach einigen Umformungen, die wir nachher im Detail schildern werden, ergibt sich eine Integralgleichung in Q, wobei der Eigenwertparameter $\omega$ additiv verkoppelt ist mit den verschiedenartigen Einteilchenenergien $\varepsilon_{\vec{k}}$, die zu den unterschiedlichen Teilchen und Antiteilchen des H- und R-Systems gehören. Durch Division mit diesem Energieausdruck gelingt es, die Gleichung zu invertieren, d.h. aus dem Erwartungswert Q die Wellenfunktion $h^{\nu,\nu'}$ herauszuprojizieren. Ein Vergleich mit Gl. (5.5) liefert dann unmittelbar die Gestalt der Greenfunktion $G_o^{\nu,\nu'}$.

Wenden wir uns nun also der Untersuchung von Q zu: Mit den Definitionen (4.3), (4.4) und unserer Wahl von $\mathbb{B}_o$ in Gl. (5.2) bekommen wir aus Gl. (5.6):

$$Q(\underset{\sim}{h}) = \sum_{m=0}^{M} \sum_{m'=0}^{M'} \frac{1}{(m+J)!\,m!\,(m'+J')!\,m'!} \cdot$$

$$\cdot \langle \Phi^{\nu+J,\nu'+J'}(\underset{\sim}{z}) \,|\, w^+ S_1 D S_1 w - v^+ S_o^* D^* S_o^* v - v^+ S_1^* D^* S_1^* v \qquad (5.9)$$

$$+ w^+ S_o D S_o w + (C-\omega) \cdot 1 \,|\, \Phi^{m+J,m'+J'}(\underset{\sim}{y}) \rangle \cdot h^{m,m'}(J,J' \,|\, \underset{\sim}{y})$$

Da die Operatoren $O$, deren Matrixelemente

$$\langle \Phi^{\nu+J,\nu'+J'} \,|\, O \,|\, \Phi^{m+J,m'+J'} \rangle$$

hier gebildet werden, stets aus einem Erzeuger und einem Vernichter bestehen, also einzeln teilchenzahlerhaltend sind, verbleiben aus der Summation über m,m' nur Erwartungswerte der Gestalt

$$\langle \Phi^{\nu+J,\nu'+J'} \,|\, O \,|\, \Phi^{\nu+J,\nu'+J'} \rangle .$$

Die Fakultäten des Normierungsnenners werden dabei durch die zahlreichen (Anti-) Vertauschungen restlos aufgebraucht. Definieren wir

$$D^{(i)}(\vec{y},\vec{y}') := S_i(\vec{y},\vec{x})\, D(\vec{x},\vec{x}')\, S_i(\vec{x}',\vec{y}'), \quad i \in \{0,1\} \qquad (5.10)$$

und bezeichnen wir mit Sym(n) die Gruppe aller Permutationen auf einer Indexmenge mit n Elementen (symmetrische Gruppe), so liefert die formale Rechnung folgendes Resultat:

$$
\begin{aligned}
&Q\left(\frac{z}{s}\middle|h\right) = \qquad (5.11)\\
&= \Bigg\{ \Bigg[ \sum_{\substack{\pi \in \mathrm{Sym}(\nu+J)\\ \pi \text{ zykl.}}} D^{(1)}(\vec{z}_{\pi(1)},\vec{y}_{\pi(1)}) \prod_{i=2}^{\nu+J} S_1(\vec{z}_{\pi(i)},\vec{y}_{\pi(i)}) \Bigg] \cdot \\
&\quad \cdot \hat{S}_o^*(\vec{z}',\vec{y}') \cdot \hat{S}_1^*(\vec{z}'',\vec{y}'') \cdot \hat{S}_o(\vec{z}''',\vec{y}''') \\
&\quad - \hat{S}_1(\vec{z},\vec{y}) \cdot \Bigg[ \sum_{\substack{\pi \in \mathrm{Sym}(\nu)\\ \pi \text{ zykl.}}} D^{(o)*}(\vec{z}'_{\pi(1)},\vec{y}'_{\pi(1)}) \prod_{i=2}^{\nu} S_o^*(\vec{z}'_{\pi(i)},\vec{y}'_{\pi(i)}) \Bigg] \cdot \\
&\quad \cdot \hat{S}_1^*(\vec{z}'',\vec{y}'') \cdot \hat{S}_o(\vec{z}''',\vec{y}''') \\
&\quad - \hat{S}_1(\vec{z},\vec{y}) \cdot \hat{S}_o^*(\vec{z}',\vec{y}') \cdot \Bigg[ \sum_{\substack{\pi \in \mathrm{Sym}(\nu'+J')\\ \pi \text{ zykl.}}} D^{(1)*}(\vec{z}''_{\pi(1)},\vec{y}''_{\pi(1)}) \\
&\qquad \prod_{i=2}^{\nu'+J'} S_1^*(\vec{z}''_{\pi(i)},\vec{y}''_{\pi(i)}) \Bigg] \cdot \hat{S}_o(\vec{z}''',\vec{y}''') \\
&\quad + \hat{S}_1(\vec{z},\vec{y}) \cdot \hat{S}_o^*(\vec{z}',\vec{y}') \cdot \hat{S}_1^*(\vec{z}'',\vec{y}'') \cdot \\
&\qquad \cdot \Bigg[ \sum_{\substack{\pi \in \mathrm{Sym}(\nu')\\ \pi \text{ zykl.}}} D^{(o)}(\vec{z}'''_{\pi(1)},\vec{y}'''_{\pi(1)}) \prod_{i=2}^{\nu'} S_o(\vec{z}'''_{\pi(i)},\vec{y}'''_{\pi(i)}) \Bigg] \\
&\quad + (C-\omega) \cdot \hat{S}_1(\vec{z},\vec{y}) \cdot \hat{S}_o^*(\vec{z}',\vec{y}') \cdot \hat{S}_1^*(\vec{z}'',\vec{y}'') \cdot \hat{S}_o(\vec{z}''',\vec{y}''') \Bigg\} \cdot h^{\nu,\nu'}(J,J'|\tfrac{Y}{s})
\end{aligned}
$$

Um das Vorstellungsvermögen des Lesers nicht zu sehr zu strapazieren, werden wir die erste Zeile aus Gl. (5.11) repräsentativ für alle anderen Terme in ausgeschriebener Form darstellen.

$$\left[ \sum_{\substack{\pi \in \mathrm{Sym}(\nu+J) \\ \pi \text{ zykl.}}} D^{(1)}(\vec{z}_{\pi(1)},\vec{y}_{\pi(1)}) \prod_{i=2}^{\nu+J} S_1(\vec{z}_{\pi(i)},\vec{y}_{\pi(i)}) \right] \cdot$$

$$\cdot \hat{S}_o^*(\vec{z}',\vec{y}') \cdot \hat{S}_1^*(\vec{z}'',\vec{y}'') \cdot \hat{S}_o(\vec{z}''',\vec{y}''') \cdot h^{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{S}{Y})$$

$$= \Big[ D^{(1)}(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\ S_1(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\ S_1(\vec{z}_3,\vec{y}_3) \cdots\cdots S_1(\vec{z}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J})$$

$$+ S_1(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\ D^{(1)}(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\ S_1(\vec{z}_3,\vec{y}_3) \cdots\cdots S_1(\vec{z}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J})$$

$$+ S_1(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\ S_1(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\ D^{(1)}(\vec{z}_3,\vec{y}_3) \cdots\cdots S_1(\vec{z}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J})$$

$$+$$

$$\cdot$$

$$\cdot$$

$$\cdot$$

$$+ S_1(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\ S_1(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\ S_1(\vec{z}_3,\vec{y}_3) \cdots\cdots D^{(1)}(\vec{z}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J}) \Big] \cdot$$

$$\cdot S_o^*(\vec{z}_1',\vec{y}_1') \cdots S_o^*(\vec{z}_\nu',\vec{y}_\nu') \cdot S_1^*(\vec{z}_1'',\vec{y}_1'') \cdots S_1^*(\vec{z}_{\nu'+J'}'',\vec{y}_{\nu'+J'}'') \cdot$$

$$\cdot S_o(\vec{z}_1''',\vec{y}_1''') \cdots S_o(\vec{z}_{\nu'}''',\vec{y}_{\nu'}''') \cdot$$

$$\cdot h^{\nu,\nu'}\left(J,J' \middle| \begin{matrix} \vec{y}_1 \cdots \vec{y}_{\nu+J} & \vec{y}_1' \cdots \vec{y}_\nu' & \vec{y}_1'' \cdots \vec{y}_{\nu'+J'}'' & \vec{y}_1''' \cdots \vec{y}_{\nu'}''' \\ s_1 \cdots s_{\nu+J} & s_1' \cdots s_\nu' & s_1'' \cdots s_{\nu'+J'}'' & s_1''' \cdots s_{\nu'}''' \end{matrix}\right)$$

Da wir annehmen, daß uns die Lösungen des Hartree-Fock-Problems (5.3) bekannt sind, können wir natürlich die Projektionsoperatoren $S_o$ und $S_1$ in ihrer Ortsdarstellung nach dem vollständigen Orthonormalsystem der Einelektronenfunktionen $b_{\vec{k}}(\vec{x})$ entwickeln:

$$S_o(\vec{x},\vec{x}') = \sum_{\vec{k} \in F} b_{\vec{k}}(\vec{x})\ b_{\vec{k}}^*(\vec{x}')$$

$$S_1(\vec{x},\vec{x}') = \sum_{\vec{k} \notin F} b_{\vec{k}}(\vec{x})\ b_{\vec{k}}^*(\vec{x}') \qquad (5.12)$$

F bezeichnet dabei den "Fermisee der Metallelektronen", d.h. die Menge aller Wellenvektoren $\vec{k}$, die im Bändermodell einen besetzten Einteilchenzustand unterhalb der Fermikante $\varepsilon_F$ repräsentieren. Wenn wir die Fermiverteilungsfunktion $f_{\vec{k}}$ und deren Komplementfunktion $g_{\vec{k}}$ einführen, welche bei der absoluten Temperatur T=O die Form einer Sprungfunktion ($\theta$-Funktion) annehmen,

$$f_{\vec{k}} := \begin{cases} 1 & \text{falls } \vec{k} \in F \\ 0 & \text{falls } \vec{k} \notin F \end{cases} \tag{5.13}$$

$$g_{\vec{k}} := \begin{cases} 0 & \text{falls } \vec{k} \in F \\ 1 & \text{falls } \vec{k} \notin F \end{cases} \tag{5.14}$$

so lassen sich die Einteilchenentwicklungen (5.12) noch in einer etwas günstigeren Form angeben:

$$S_o(\vec{x},\vec{x}') = \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}(\vec{x})\ f_{\vec{k}}\ b^*_{\vec{k}}(\vec{x}')$$

$$S_1(\vec{x},\vec{x}') = \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}(\vec{x})\ g_{\vec{k}}\ b^*_{\vec{k}}(\vec{x}') \tag{5.15}$$

Durch die Schreibweise (5.15) halten wir uns die Option offen, bei späteren Untersuchungen - z.B. bei der Diskussion von Phasenübergängen - auch Temperaturen $T > O$ zuzulassen und zu temperaturabhängigen Verteilungsfunktionen f(T) bzw. g(T) überzugehen.

Mit Hilfe der Spektraldarstellung des Hartree-Fock-Operators

$$D(\vec{x},\vec{x}') = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}}\ b_{\vec{k}}(\vec{x})\ b^*_{\vec{k}}(\vec{x}') \tag{5.16}$$

und unter Ausnützung der Orthogonalitätsrelation

$$\int d^3x\ b^*_{\vec{k}}(\vec{x})\ b_{\vec{k}'}(\vec{x}) = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \tag{5.17}$$

bekommen wir eine Spektraldarstellung für die in Gl. (5.10) definierten Operatoren:

$$D^{(o)}(\vec{y},\vec{y}') = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}}\, b_{\vec{k}}(\vec{y})\; f_{\vec{k}}\; b^{*}_{\vec{k}}(\vec{y}')$$

$$D^{(1)}(\vec{y},\vec{y}') = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}}\, b_{\vec{k}}(\vec{y})\; g_{\vec{k}}\; b^{*}_{\vec{k}}(\vec{y}') \qquad (5.18)$$

Die im Anhang A bewiesene Invarianzbeziehung

$$\hat{S}_1(\vec{x},\vec{y})\cdot\hat{S}^{*}_{o}(\vec{x}',\vec{y}')\cdot\hat{S}^{*}_{1}(\vec{x}'',\vec{y}'')\cdot\hat{S}_{o}(\vec{x}''',\vec{y}''')\cdot h^{\nu,\nu'}(J,J'|\vec{y}_s;\vec{y}'_{s'};\vec{y}''_{s''};\vec{y}'''_{s'''})$$
$$= h^{\nu,\nu'}(J,J'|\vec{x}_s;\vec{x}'_{s'};\vec{x}''_{s''};\vec{x}'''_{s'''}) \qquad (5.19)$$

und die Interpretationen aus § 3 der Teilchenerzeuger und -vernichter im H- und R-System rechtfertigen eine Entwicklung der Vielteilchenwellenfunktion $h^{\nu,\nu'}$ in der Form:

$$h^{\nu,\nu'}(J,J'|\underset{\sim}{y}) =$$
$$= \sum_{\vec{q},\vec{q}',\vec{q}'',\vec{q}'''} c(J,J'|\vec{q}_s\,\vec{q}'_{s'}\,\vec{q}''_{s''}\,\vec{q}'''_{s'''})\cdot\hat{g}_{\vec{q}}\,\hat{b}_{\vec{q}}(\vec{y})\cdot\hat{f}_{\vec{q}'}\,\hat{b}_{\vec{q}'}(\vec{y}')\cdot \qquad (5.20)$$
$$\cdot\,\hat{g}_{\vec{q}''}\,\hat{b}_{\vec{q}''}(\vec{y}'')\cdot\hat{f}_{\vec{q}'''}\,\hat{b}_{\vec{q}'''}(\vec{y}''')$$

Die Entwicklungskoeffizienten c in Gl. (5.20) beinhalten sämtliche Korrelationen. Die Schreibweise mit dem ^-Symbol auf den einzelnen Termen ist analog zu Gl. (5.7) zu verstehen, so zum Beispiel:

$$\hat{g}_{\vec{q}}\,\hat{b}_{\vec{q}}(\vec{y}) := \prod_j g_{\vec{q}_j}\; b_{\vec{q}_j}(\vec{y}_j) \quad , \qquad \text{etc.} \qquad (5.21)$$

Setzen wir die Entwicklungen (5.15), (5.18) und (5.20) in den Ausdruck (5.11) ein, multiplizieren dann von links mit

$$\hat{b}^{*}_{\vec{p}}(\vec{z})\;\hat{b}_{\vec{p}'}(\vec{z}')\;\hat{b}_{\vec{p}''}(\vec{z}'')\;\hat{b}_{\vec{p}'''}(\vec{z}''')$$

und integrieren über alle $\vec{z}$, $\vec{z}'$, $\vec{z}''$, $\vec{z}'''$ , so ergibt sich:

$$\hat{b}_{\vec{p}}(\vec{z})\ \hat{b}_{\vec{p}'}(\vec{z}')\ \hat{b}_{\vec{p}''}(\vec{z}'')\ \hat{b}_{\vec{p}'''}(\vec{z}''') \cdot Q(\tfrac{z}{s}|h)$$

$$= \left[ \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} - \sum_{\vec{p}'} \varepsilon_{\vec{p}'} - \sum_{\vec{p}''} \varepsilon_{\vec{p}''} + \sum_{\vec{p}'''} \varepsilon_{\vec{p}'''} + C - \omega \right] \tag{5.22}$$

$$\cdot\ \hat{g}_{\vec{p}}\ \hat{f}_{\vec{p}'}\ \hat{g}_{\vec{p}''}\ \hat{f}_{\vec{p}'''}\ c(J,J'|\begin{smallmatrix}\vec{p} & \vec{p}' & \vec{p}'' & \vec{p}''' \\ s & s' & s'' & s'''\end{smallmatrix})$$

Wir werden nun durch den Energieterm [...] dividieren und danach mit

$$\hat{g}_{\vec{p}}\ \hat{b}_{\vec{p}}(\vec{x}) \cdot \hat{f}_{\vec{p}'}\ \hat{b}^{*}_{\vec{p}'}(\vec{x}') \cdot \hat{g}_{\vec{p}''}\ \hat{b}^{*}_{\vec{p}''}(\vec{x}'') \cdot \hat{f}_{\vec{p}'''}\ \hat{b}_{\vec{p}'''}(\vec{x}''')$$

von links her durchmultiplizieren. Summieren wir dann noch über alle $\vec{p}$, $\vec{p}'$, $\vec{p}''$, $\vec{p}'''$ auf, so entsteht wegen Gl. (5.20) die Gleichung:

$$\sum_{\vec{p}\,\vec{p}'\vec{p}''\vec{p}'''} \frac{\hat{b}_{\vec{p}}(\vec{x})\hat{g}_{\vec{p}}\hat{b}^{*}_{\vec{p}}(\vec{z})\cdot\hat{b}^{*}_{\vec{p}'}(\vec{x}')\hat{f}_{\vec{p}'}\hat{b}_{\vec{p}'}(\vec{z}')\cdot\hat{b}^{*}_{\vec{p}''}(\vec{x}'')\hat{g}_{\vec{p}''}\hat{b}_{\vec{p}''}(\vec{z}'')\cdot\hat{b}_{\vec{p}'''}(\vec{x}''')\hat{f}_{\vec{p}'''}\hat{b}^{*}_{\vec{p}'''}(\vec{z}''')}{\sum_{\vec{p}}\varepsilon_{\vec{p}} - \sum_{\vec{p}'}\varepsilon_{\vec{p}'} - \sum_{\vec{p}''}\varepsilon_{\vec{p}''} + \sum_{\vec{p}'''}\varepsilon_{\vec{p}'''} + C - \omega} \cdot \tag{5.23}$$

$$\cdot\ Q(\tfrac{z}{s}|h) \;=\; h^{\nu,\nu'}(J,J'|\tfrac{x}{s})$$

Mit den Definitionen

$$A_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{z}) := b_{\vec{p}}(\vec{x})\ g_{\vec{p}}\ b^{*}_{\vec{p}}(\vec{z}) \tag{5.24}$$

$$B_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{z}) := b_{\vec{p}}(\vec{x})\ f_{\vec{p}}\ b^{*}_{\vec{p}}(\vec{z}) \tag{5.25}$$

können wir jetzt unmittelbar aus einem Vergleich von Gl. (5.23) mit Gl. (5.5) die Gestalt des Greenfunktionsmatrixelements $G_o^{\nu,\nu'}$ entnehmen

$$G_o^{\nu,\nu'}(J,J'|x;z) = \sum_{\vec{p},\vec{p}',\vec{p}'',\vec{p}'''} \frac{\hat{A}_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{z})\cdot\hat{B}^{*}_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{z}')\cdot\hat{A}^{*}_{\vec{p}''}(\vec{x}'',\vec{z}'')\cdot\hat{B}_{\vec{p}'''}(\vec{x}''',\vec{z}''')}{\sum_{\vec{p}}\varepsilon_{\vec{p}} - \sum_{\vec{p}'}\varepsilon_{\vec{p}'} - \sum_{\vec{p}''}\varepsilon_{\vec{p}''} + \sum_{\vec{p}'''}\varepsilon_{\vec{p}'''} + C - \omega} \tag{5.26}$$

Der Vollständigkeit halber geben wir noch als Gesamtresultat die Operatorschreibweise der Greenfunktion $g_o^{M+J,M'+J'}$ an,

so wie sie in Gl. (5.4) angesetzt wurde und in den Gln. (4.19) bzw. (4.20) benötigt wird:

$$g_{o}^{M+J,M'+J'} = \sum_{m=0}^{M} \sum_{m'=0}^{M'} \frac{1}{(m+J)!\,m!\,(m'+J')!\,m'!} \,|\Phi^{m+J,m'+J'}(\overset{Y}{\circ})\rangle \cdot$$

$$\cdot \sum_{\vec{p},\vec{p}',\vec{p}'',\vec{p}'''} \frac{\hat{A}_{\vec{p}}(\vec{y},\vec{z}) \cdot \hat{B}^{*}_{\vec{p}'}(\vec{y}',\vec{z}') \cdot \hat{A}^{*}_{\vec{p}''}(\vec{y}'',\vec{z}'') \cdot \hat{B}_{\vec{p}'''}(\vec{y}''',\vec{z}''')}{\sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} - \sum_{\vec{p}'} \varepsilon_{\vec{p}'} - \sum_{\vec{p}''} \varepsilon_{\vec{p}''} + \sum_{\vec{p}'''} \varepsilon_{\vec{p}'''} + C - \omega} \langle\Phi^{m+J,m'+J'}(\overset{Z}{\circ})| \tag{5.27}$$

An dieser Stelle soll besonders auf die strukturelle Gestalt der Greenfunktion hingewiesen werden: Offensichtlich ist der Zählerausdruck aus Gl. (5.27) vollständig separiert in Wellenfunktionen von Teilchen und Antiteilchen des H-Systems und des Referenzsystems. Im Gegensatz dazu ist eine derartige Faktorisierung des Nenners unmöglich. Durch den Greenfunktionsnenner werden nämlich die Energien sämtlicher Teilchen und Antiteilchen des H-Systems bzw. des R-Systems sowohl systemintern untereinander als auch systemübergreifend miteinander korreliert. Die Greenfunktion bringt also eine prinzipielle und unumgängliche Verkopplung beider Systeme mit sich.

# III. EINZENTRENPROBLEM

Die im vorigen Kapitel entwickelte Theorie zur Untersuchung des elektronischen Problems bei der Wasserstoffspeicherung in Metallen wollen wir nun auf ein Metallhydrid anwenden, welches sich in der sog. α-Phase befindet. Dies bedeutet, daß die Wasserstoffkonzentration im Metall so gering ist, daß man von einer direkten Wechselwirkung der H-Zentren absehen kann und jedes eingelagerte Wasserstoffatom als eine einzelne lokale Störstelle behandeln darf. Das ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil, u.a. auch deshalb, weil bei einer solch dünnen Wasserstoffbeladung die ursprüngliche Kristallstruktur (hexagonal oder kubisch) noch erhalten bleibt, während in den Phasen mit höheren Wasserstoffdichten (ß-, γ-Phase) andere Gitterstrukturen niedrigerer Symmetrie entstehen können.

## § 6. Nullte Näherung für das Einzentrenproblem im hexagonalen Metallkristall

Wir betrachten die Implantation eines einzelnen Wasserstoffzentrums in einen Metallkristall. In unserer Nomenklatur, in welcher J die Anzahl der Zusatzelektronen im Gesamtsystem (H-System) bezeichnet und J' die Anzahl der Überschußelektronen im Referenzsystem (R-System) angibt, bedeutet dies:

$$J = 1 \quad \text{und} \quad J' = 0 \tag{6.1}$$

Aufgrund der Wechselwirkung des eingelagerten Wasserstoffprotons und seines zugehörigen Elektrons mit den Metallionenrümpfen und den Metallelektronen wird ein Polarisationsfeld induziert. Man kann dieses Polarisationsfeld dadurch beschreiben, daß man

Elektron-Loch-Paare zum Hartree-Fock-Grundzustand hinzufügt. Die einfachste NTD-Approximation (nullte Näherung) werden wir aber dann erhalten, wenn wir derartige Elementaranregungen vernachlässigen, also in unserer Bezeichnungsweise

$$M = 0 \quad \text{und} \quad M' = 0 \tag{6.2}$$

setzen. Die abgebrochene Funktionalgleichung (4.14) entartet damit zu

$$B^{o,o}_{o,o}\left(1,o\,|\,\frac{\vec{z}}{\sigma};\frac{\vec{x}}{s}\right)\cdot h^{o,o}\left(1,o\,|\,\frac{\vec{x}}{s}\right) = \omega^{(o,o)}\cdot h^{o,o}\left(1,o\,|\,\frac{\vec{z}}{\sigma}\right) \tag{6.3}$$

Die Berechnung des Matrixelements $B^{o,o}_{o,o}$ ist rein formal durchzuführen (Einzelheiten findet man in Anhang B) und ergibt:

$$\begin{aligned} B^{o,o}_{o,o}\left(1,o\,\frac{\vec{z}}{\sigma};\frac{\vec{x}}{s}\right) &:= \langle \Phi^{o+1,o+o}\left(\frac{\vec{z}}{\sigma}\right)\,|\mathbb{B}|\,\Phi^{o+1,o+o}\left(\frac{\vec{x}}{s}\right)\rangle \\ &= \{S_1(\vec{z},\vec{z}')\;[D(\vec{z}',\vec{x}')+V_H(\vec{z}',\vec{Y})\delta(\vec{z}'-\vec{x}')]\;S_1(\vec{x}',\vec{x})+C\cdot S_1(\vec{z},\vec{x})\}\delta_{\sigma s} \end{aligned} \tag{6.4}$$

Wegen der Invarianz der Wellenfunktion $h^{o,o}$ unter dem Projektionsoperator $S_1$ (vgl. Anhang A) erhalten wir aus Gl. (6.3) mit

$$\varphi_\sigma(\vec{z}) := h^{o,o}\left(1,o\,|\,\frac{\vec{z}}{\sigma}\right) = S_1(\vec{z},\vec{x})\cdot h^{o,o}\left(1,o\,|\,\frac{\vec{x}}{\sigma}\right) \tag{6.5}$$

die folgende nichtlokale Einteilchengleichung:

$$S_1(\vec{z},\vec{z}')\;[D(\vec{z}',\vec{x}')+V_H(\vec{z}',\vec{Y})\delta(\vec{z}'-\vec{x}')]\;\varphi_\sigma(\vec{x}') = (\omega^{(o,o)}-C)\,\varphi_\sigma(\vec{z}) \tag{6.6}$$

DUSCHER [12] und MAICHLE [13] haben sich intensiv mit dieser Gleichung beschäftigt. Da wir deren Ergebnisse später benötigen werden, wollen wir eine Interpretation und einen Überblick über die Voraussetzungen und einschränkenden Annahmen zur Lösung von Gl. (6.6) geben: Erinnern wir uns zunächst, daß der Operator $D(\vec{x},\vec{x}')$ aus Gl. (3.14) einen Hartree-Fock-Operator für die Elektronen eines deformierten Wirtskristalls mit ausgelenkten Gitterkoordinaten $\vec{X}$ repräsentierte. Wir können ihn aber leicht umformen zu einem Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{x},\vec{x}')$, der von den

Idealgitterlagen $\vec{X}^o$ abhängt:

$$D(\vec{x},\vec{x}',\vec{X}) = D_o(\vec{x},\vec{x}',\vec{X}^o) + [V_W(\vec{x},\vec{X}) - V_W^o(\vec{x},\vec{X}^o)]\,\delta(\vec{x}-\vec{x}') \qquad (6.7)$$

mit

$$D_o(\vec{x},\vec{x}') := \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_W^o(\vec{x},\vec{X}^o) + 2e^2 \int d^3y \, \frac{S_o(\vec{y},\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|} \right\} \delta(\vec{x}-\vec{x}') - e^2 \frac{S_o(\vec{x},\vec{x}')}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \qquad (6.8)$$

Das dabei entstehende sogenannte "Differenzpotential" $(V_W - V_W^o)$ beschreibt die Differenz des Wirtsgitterpotentials bei ausgelenkten Gitterionen mit dem Gitterpotential des ungestörten Metallkristalls:

$$V_D(\vec{x}) := V_W(\vec{x}) - V_W^o(\vec{x}) \qquad (6.9)$$

Unter der Voraussetzung, daß man den Projektionsoperator $S_1$ in seiner Ortsdarstellung (5.15) nach den Eigenfunktionen $b_{\vec{k}}^o(\vec{x})$ (= ideale Blochfunktionen) des ungestörten Wirtskristalls entwickelt, konnte MAICHLE [13] zeigen, daß $S_1$ und $D_o$ kommutieren, und zwar in folgendem Sinne:

$$S_1(\vec{z},\vec{z}')\, D_o(\vec{z}',\vec{x}') = D_o(\vec{z},\vec{z}')\, S_1(\vec{z}',\vec{x}') \qquad (6.10)$$

Mit den Beziehungen (6.7), (6.9), (6.10) wird aus Gl. (6.6) unter Ausnützung der Projektoreigenschaft (3.3) die Eigenwertgleichung:

$$[\, D_o(\vec{z},\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_H(\vec{z}',\vec{Y}) + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_D(\vec{z}')]\varphi_\sigma(\vec{z}') = \lambda\, \varphi_\sigma(\vec{z}) \qquad (6.11)$$

Dabei haben wir den Summanden C (definiert in Gl. (3.43)) mit dem Energiedifferenzeigenwert $\omega^{(o,o)}$ zusammengefaßt und einen neuen Eigenwert

$$\lambda(\vec{Y},\vec{X}) := \omega^{(o,o)}(\vec{Y},\vec{X}) - C(\vec{Y}) \qquad (6.12)$$

eingeführt. Physikalisch beschreibt $\lambda$ gerade die Energie des

zusätzlichen Wasserstoffelektrons im Feld des abgeschirmten Protons und im Feld des abgeschirmten Differenzpotentials. Daher liegt es nahe, die Einteilchenwellenfunktion $\varphi_\sigma(\vec{z})$ als Wellenfunktion des überzähligen Wasserstoffelektrons aufzufassen und Gl. (6.11) als eine Art Schrödingergleichung für das Wasserstoffzusatzelektron zu interpretieren. Rein äußerlich handelt es sich bei Gl. (6.11) in der vorliegenden Form offensichtlich nicht um eine Schrödingergleichung im üblichen Sinne, denn sie enthält ja keine selbstadjungierten Operatoren mehr. Wie man aber an der Eigenwertgleichung (6.3) und am Matrixelement $B^{o,o}_{o,o}$ aus Gl. (6.4) direkt erkennen kann, haben wir diese Nicht-Hermitezität erst künstlich durch unsere Umformungen herbeigeführt. Infolge der Vertauschungsrelation (6.10) und aufgrund der Invarianzeigenschaft (6.5) ist nämlich Gl. (6.11) unmittelbar äquivalent zu der selbstadjungierten Gleichung

$$S_1 \, [D_o + V_H + V_D] \, S_1 \, \varphi = \lambda \varphi \quad , \tag{6.13}$$

so daß eine Deutung als Schrödingerproblem durchaus gerechtfertigt erscheint.

Für die weitere Behandlung der bis jetzt noch für jedes Metall und jeden beliebigen Gittertyp gültigen Einteilchengleichung (6.11) benötigt man Informationen über die Struktur des Wirtsgitters, insbesondere über die genaue Lage der Wasserstoffprotonen innerhalb des Metallkristalls. Aus neutronenspektroskopischen Untersuchungen [5] weiß man, daß die eingelagerten Protonen stets Oktaeder- oder Tetraeder-Zwischengitterplätze belegen, d.h. die nächsten Wirtskristallnachbarn des H-Zentrums weisen Oktaeder- bzw. Tetraeder-Konfiguration auf.
In der vorliegenden Ausarbeitung werden wir die Anwendung unserer Theorie ausschließlich auf einfache Metalle (keine Übergangsmetalle und keine Legierungen) mit hexagonaler Kristallsymmetrie beschränken. Diese Spezialisierung ist durch mehrere Gründe zu motivieren:

i) Man weiß, daß im hexagonalen Kristall die Tetraederzwischengitterplätze gegenüber den Oktaederlagen energetisch bevorzugt sind. Aufgrund der dadurch erreichten hohen Symmetrie in den elementargeometrischen Überlegungen wird die Berechnung der elektronischen Struktur wesentlich vereinfacht.

ii) Für die Bestimmung der Kanzaki-Kräfte und des Verzerrungsfeldes in der Umgebung der Störstelle ist es notwendig, das Fundamentalintegral der anisotropen Elastizitätstheorie zu kennen. Gerade für den Fall hexagonaler Symmetrie ist diese Kontinuumsgreenfunktion sogar in analytischer Form bekannt [36].

iii) Für die Lösung der Gittergleichungen (1.11) bzw. (1.12) muß man ein effektives Ion-Ion-Potential ansetzen. Ein speziell für einfache Metalle geeignetes Pseudopotential ist in der Literatur vorhanden [37] und auch schon an einem Beispiel erprobt worden [38].

iv) Es gibt ein Metall, das der idealen hexagonalen dichtesten Kugelpackung sehr nahe kommt und gleichzeitig auch in der Praxis als ein in vieler Hinsicht optimaler Hydridspeicher verwendet wird: das Magnesium.

Alle oben angegebenen Punkte lassen es sinnvoll erscheinen, ein Hauptaugenmerk auf hcp-Kristalle zu werfen.

Die von DUSCHER und MAICHLE berechnete Lösung der Einteilchengleichung (6.11) stützt sich aber außer auf die hexagonale Symmetrie auch noch auf folgende Näherungsannahmen:

1) Der Ursprung des Koordinatensystems, von dem aus alle Betrachtungen durchgeführt werden, liege am Ort des eingelagerten Wasserstoffprotons, also im geometrischen Mittelpunkt eines regelmäßigen Tetraeders. Dies bedeutet, daß $\vec{Y} = 0$ wird und das Protonenpotential $V_H$ die Form

$$V_H(\vec{x}) = - \frac{e^2}{|\vec{x}|} \tag{6.14}$$

erhält. Schwingungen oder Vibrationen des Protons um seine

Gleichgewichtslage werden nicht betrachtet.

2) Als Beitrag zum Differenzpotential $V_D$ wird nur der Einfluß der nächsten Nachbarn des Wasserstoffzentrums berücksichtigt, d.h. für ein Proton in Tetraederlage gilt:

$$V_D(\vec{x}) = \sum_{j=0}^{3} \left[ \frac{-Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j|} + \frac{Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j^o|} \right] \tag{6.15}$$

Z ist die Kernladungszahl der Metallionenrümpfe (z.B. Z=2 für Mg).

3) Die Auslenkung s der nächsten Nachbarn erfolge in radialer Richtung und sei für alle nächsten Nachbarn betragsmäßig gleich groß:

$$|\vec{X}_j| = |\vec{X}_j^o| + s \quad , \qquad j \in \{0,1,2,3\} \tag{6.16}$$

Das Vorzeichen der Auslenkung s sei so gewählt, daß positives s eine radiale Auslenkung nach außen bedeutet (vom Tetraedermittelpunkt weg) und negatives s eine Auslenkung der Gitterionen nach innen (zum Koordinatenursprung hin) bezeichnet.

4) Die Auslenkung s der Gitterionen sei im Verhältnis zum Abstand Proton-Metallion als sehr klein angenommen (man beachte die Wahl des Koordinatenursprungs gemäß Punkt 1):

$$s \ll |\vec{X}_j| \ , \ |\vec{X}_j^o| \quad , \qquad j \in \{0,1,2,3\} \tag{6.17}$$

Dies rechtfertigt eine Entwicklung des nach Gl. (6.15) angesetzten Differenzpotentials $V_D$ nach den Auslenkungen s und einen Abbruch nach dem Dipolglied.

5) Es werde angenommen, daß das Wasserstoffzusatzelektron auch nach der Implantation in einer Umgebung des Protons lokalisiert bleibt. Dieser Sachverhalt legt es nahe, die Einteilchenwellenfunktion $\varphi$ nach dem vollständigen Satz von Wasserstoffwellenfunktionen $\chi_{lnm}$ zu entwickeln:

$$\varphi_\sigma(\vec{z}) = \sum_{l,n,m} b_{lnm}\, \chi_{lnm}(\vec{z},\sigma) \qquad (6.18)$$

6) Die Blochfunktionen des Idealgitters werden in ihrer einfachsten Näherung als ebene Wellen angesetzt (Elektronengasmodell):

$$b^{o}_{\vec{k}}(\vec{x}) \approx \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \qquad (6.19)$$

$\Omega$ ist das Kristallvolumen.
Dies bedeutet, daß eine Veränderung der Blochfunktionen durch die Wirtsgitterverzerrung und eine Rückwirkung der modifizierten Blochfunktionen auf die Wellenfunktion des Zusatzelektrons ausgeschlossen bleiben.

Unter den einschränkenden Annahmen 1) bis 6) ist es DUSCHER und MAICHLE gelungen, die Einteilchengleichung (6.11) in ein endliches algebraisches Eigenwertproblem überzuführen (vgl. auch § 12):

$$\sum_{l,n,m} JO^{l\,n\,m}_{l_o n_o m_o}\, b_{l\,n\,m} = \lambda \cdot b_{l_o n_o m_o} \qquad (6.20)$$

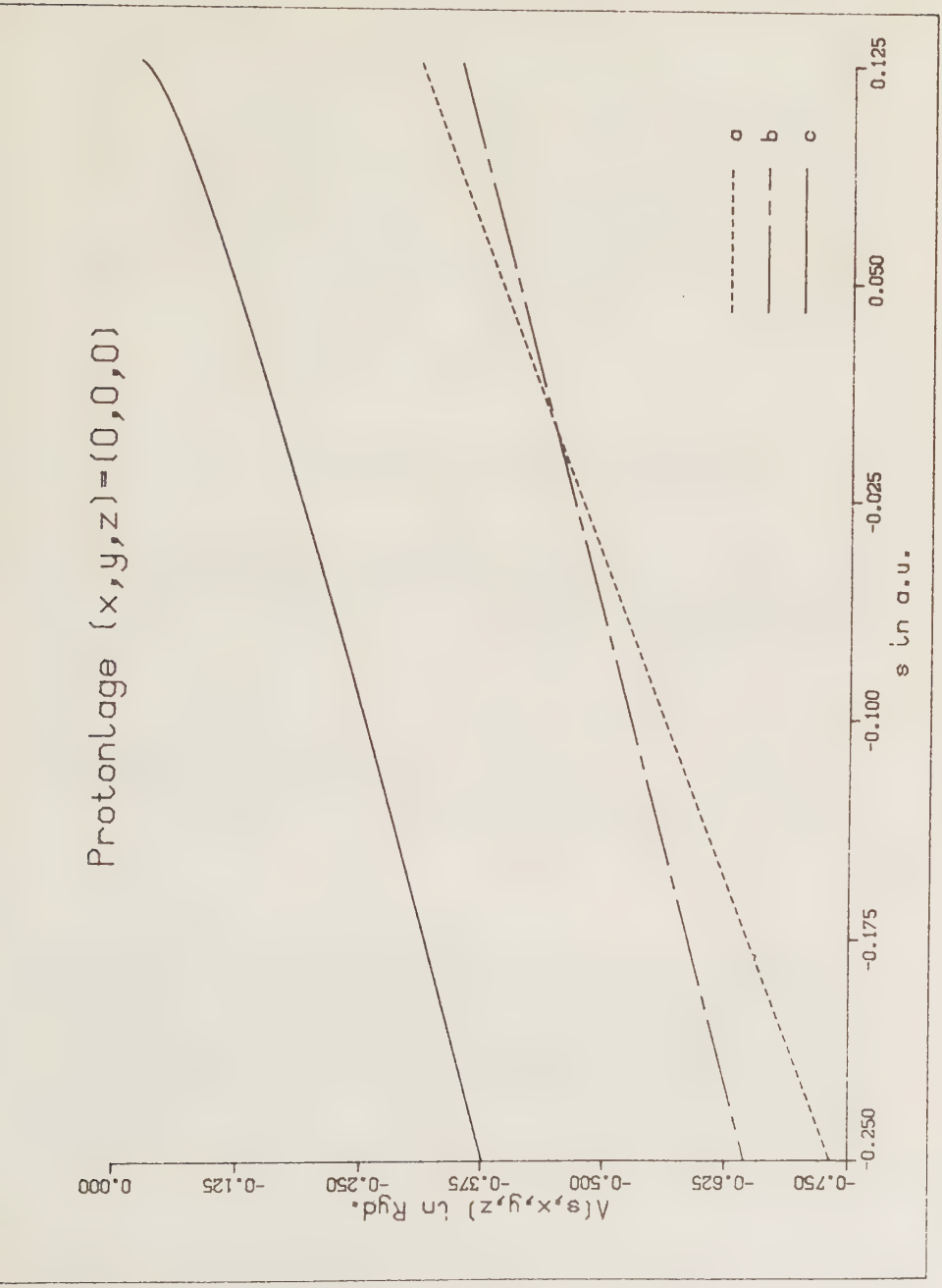
Nach den Überlegungen aus § 1 ist der elektronische Energiedifferenzeigenwert $\omega$ und damit auch der neue Eigenwert $\lambda$ durch die Gitterkoordinaten $\vec{X}$ und die Protonkoordinaten $\vec{Y}$ zu parametrisieren (vgl. Gln. (1.16) und (6.12)). Da wir nur ein einziges eingelagertes Proton am Ort $\vec{Y}=0$ behandeln, entfällt die Abhängigkeit von der Protonenlage aus Symmetriegründen. Wegen des Zusammenhangs (6.16) läßt sich anstelle der Ionenkoordinaten $\vec{X}$ auch die Auslenkung s als Parameter für den Differenzeigenwert heranziehen. Zu bestimmen ist also die Funktion

$$\lambda = \lambda(s) \quad . \qquad (6.21)$$

Das Resultat der numerischen Lösung der Eigenwertgleichung (6.20) haben wir für den Fall von Magnesium in Abb. 3 dargestellt.

Die drei Funktionen a, b, c gehören zu verschiedenen Approximationen: Kurve a zeigt die Grundzustandsenergiedifferenz nach DUSCHER [12], wobei der Hartree-Fock-Operator $D_o$ aus Gl. (6.8) einzig und allein durch einen Laplace-Operator angenähert und das Differenzpotential $V_D$ ohne Berücksichtigung der Abschirmung (d.h. $S_1(\vec{z},\vec{z}') = \delta(\vec{z}-\vec{z}')$) aufgenommen wurde. Beachtet man den Einfluß der Abschirmung für das Differenzpotential, so erhält man den Graphen b. Die Funktion c schließlich stellt das Ergebnis von MAICHLE [13] dar, der den Hartree-Fock-Operator $D_o$ durch einen Hartree-Operator angenähert hat, also nur noch die Austauschwechselwirkung mit den Valenzbandelektronen vernachlässigen mußte. Für eine Interpretation der Kurven aus Abb. 3 verweisen wir auf die Originalliteratur [12,13] und auf unseren § 13.

Abb. 3 : Energieeigenwert λ als Funktion der Auslenkung s



Wenn man sich vor Augen hält, daß die hier vorgestellte und gelöste Einteilchengleichung (6.11) nur die niedrigst mögliche Näherung (nullte Näherung) im NTD-System darstellt, dann wird man zwangsläufig auf die Fragen geführt, wie verläßlich die gefundenen Eigenwerte überhaupt sind und welchen Einfluß höhere NTD-Approximationen bringen könnten. Der in §4 und §5 entwickelte Formalismus erlaubt uns nun, im Rahmen des eben besprochenen Modells eine höhere Näherung im NTD-Verfahren zu berechnen und dabei automatisch Beiträge von Dreiteilchenkorrelationen zu berücksichtigen.

## § 7. Eine höhere Näherung im NTD-System

Genauso wie im vorigen Paragraphen beschränken wir uns auch hier auf die Einlagerung einer einzelnen Wasserstoffstörstelle in den Metallkristall:

$$J = 1 \qquad \text{und} \qquad J' = 0 \tag{7.1}$$

Den Hartree-Fock-Grundzustand wollen wir nun aber dahingehend verbessern, daß wir eine Elementaranregung in Gestalt eines Elektron-Loch-Paares zulassen:

$$M = 1 \tag{7.2}$$

Da wir uns nach wie vor für die Bindungsenergie des Wasserstoffzusatzelektrons und nicht für irgendeine beliebige Energiedifferenz zwischen H- und R-System interessieren, müssen wir natürlich auch das Referenzsystem in gleicher Weise wie das Gesamtsystem verbessern:

$$M' = 1 \tag{7.3}$$

Für die NTD-Matrix aus Abb. 1 bedeutet dieses "quadratische Abschneiden" eine Reduktion auf das in Abb. 4 dargestellte Gleichungssystem, welches in ausgeschriebener Form vier verkoppelte Eigenwertprobleme beinhaltet.

$$\left(\begin{array}{cc:cc} B^{0,0}_{0,0} & B^{0,0}_{0,1} & B^{0,0}_{1,0} & 0 \\ B^{0,1}_{0,0} & B^{0,1}_{0,1} & 0 & B^{0,1}_{1,1} \\ \hdashline B^{1,0}_{0,0} & 0 & B^{1,0}_{1,0} & B^{1,0}_{1,1} \\ 0 & B^{1,1}_{0,1} & B^{1,1}_{1,0} & B^{1,1}_{1,1} \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} h^{0,0} \\ h^{0,1} \\ \hdashline h^{1,0} \\ h^{1,1} \end{array}\right) = \omega^{(1,1)} \left(\begin{array}{c} h^{0,0} \\ h^{0,1} \\ \hdashline h^{1,0} \\ h^{1,1} \end{array}\right)$$

Abb. 4: NTD-Matrix der höheren Näherung

Entsprechend der Philosophie, die dem NTD-Verfahren zugrunde liegt (vgl. Gln. (4.9), (4.10)), erwarten wir, daß sich bei festgehaltenem J und J' die genäherte Wellenfunktion $\Phi^{(M,M')}_{HR}$ und der Näherungsenergiedifferenzeigenwert $\omega^{(M,M')}$ umso weniger verändern, je höher die Anzahl der mitberücksichtigten Teilchen-Antiteilchen-Paare gewählt wird. In der nullten NTD-Näherung (§ 6) betrachteten wir überhaupt keine derartigen Exzitonenzustände (M=M'=0). Diese niedrigste Näherung wurde durch das schlichte Eigenwertproblem (6.3) beschrieben und ist in der jetzt vorliegenden höheren Näherung in der ersten Gleichung aus Abb. 4 enthalten:

$$B^{0,0}_{0,0} \cdot h^{0,0} + B^{0,0}_{0,1} \cdot h^{0,1} + B^{0,0}_{1,0} \cdot h^{1,0} = \omega^{(1,1)} \cdot h^{0,0} \qquad (7.4)$$

Das Ziel unserer weiteren Untersuchungen ist es, die Auswirkungen der Dreiteilchenkorrelationen zu berechnen, die in Gl. (7.4) durch die Wellenfunktionen $h^{1,0}\,(1,0|\vec{x}_1\,\vec{x}_2\,\vec{x}'_1 / s_1\,s_2\,s'_1)$ und $h^{0,1}\,(1,0|\vec{x}_1\,\vec{x}''_1\,\vec{x}'''_1 / s_1\,s''_1\,s'''_1)$ zur nullten Näherung hinzutreten. Den Einfluß, der von Fünfteilchenwechselwirkungen oder noch höheren Korrelationen ausgeht, wollen wir im folgenden vernachlässigen. Das bedeutet, daß in den Gleichungen aus Abb. 4 sämtliche Terme,

die mit der Fünfteilchenwellenfunktion $h^{1,1}\,(1,0|\begin{smallmatrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1' & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_2 & s_1' & s_1'' & s_1'''\end{smallmatrix})$ verknüpft sind, unberücksichtigt bleiben. Insbesondere entfällt die letzte Gleichung aus Abb. 4, die ja gerade eine Eigenwertgleichung zur Bestimmung der Fünfteilchenwellenfunktion $h^{1,1}$ darstellt, vollkommen. In Abb. 5 ist diese verschärfte Abbruchbedingung schematisch aufgezeichnet.

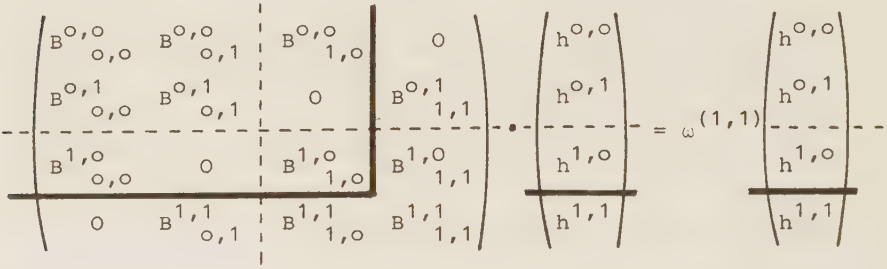


Abb. 5: Vernachlässigung von Fünfteilchenwechselwirkungen in der NTD-Matrix der höheren Näherung.

Zur Abkürzung der Notation werden wir in Zukunft sowohl in den Wellenfunktionen $h^{\nu,\nu'}$ als auch in den Matrixelementen $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$ die Zahl der Wasserstoffzusatzelektronen, die wir für den Rest der Arbeit konstant auf den Werten J = 1 und J' = 0 festhalten (vgl. Gl. (7.1)), nicht mehr explizit anführen, d.h. wir identifizieren

$$h^{\nu,\nu'}(\underset{\sim}{x}) \equiv h^{\nu,\nu'}(1,0|\underset{\sim}{x}) \tag{7.5}$$

und

$$B^{m,m'}_{\nu,\nu'}(\underset{\sim}{z}_0\,;\,\underset{\sim}{x}) \equiv B^{m,m'}_{\nu,\nu'}\,(1,0|\underset{\sim}{z}_0\,;\,\underset{\sim}{x})\ . \tag{7.6}$$

Entsprechendes gilt natürlich auch für die später benötigten Matrixelemente $G_0^{\nu,\nu'}$ der Greenfunktion (vgl. z.B. Gl. (7.18)).

In ausgeschriebener Form verbleiben dann aus Abb. 5 die folgenden drei gekoppelten Eigenwertgleichungen, die einzeln jeweils eine Verknüpfung zwischen Einteilchen- und Dreiteilchenwellenfunktionen beschreiben:

$$B^{o,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)+B^{o,o}_{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)h^{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)$$

$$+B^{o,o}_{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)h^{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)=\omega^{(1,1)}\cdot h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix}\right) \tag{7.7}$$

$$B^{1,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1'\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_1'\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)$$

$$+B^{1,o}_{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1'\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_1'\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)h^{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)=\omega^{(1,1)}\cdot h^{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1'\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_1'\end{matrix}\right) \tag{7.8}$$

$$B^{o,1}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_1'' & \vec{z}_1'''\\ \sigma_1 & \sigma_1'' & \sigma_1'''\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)$$

$$+B^{o,1}_{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_1'' & \vec{z}_1'''\\ \sigma_1 & \sigma_1'' & \sigma_1'''\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)\cdot h^{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)=\omega^{(1,1)}\cdot h^{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_1'' & \vec{z}_1'''\\ \sigma_1 & \sigma_1'' & \sigma_1'''\end{matrix}\right) \tag{7.9}$$

Eine auf den ersten Blick sicherlich recht merkwürdig erscheinende Tatsache ist die, daß wir zwei verschiedenartige Dreiteilchenwellenfunktionen in die höhere Näherung mitaufzunehmen haben: Per Definition (vgl. Gl. (4.11)) ist

$$h^{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)=\langle\Phi^{1+1,o+o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right)\Big|\,\Phi_{HR}\rangle \tag{7.10}$$

$$=\langle O_{vw}|\,[w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)S_1(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot w^{+}_{s_2}(\vec{y}_2)S_1(\vec{y}_2,\vec{x}_2)\cdot v^{+}_{s_1'}(\vec{y}_1')S^{*}_{o}(\vec{y}_1',\vec{x}_1')]^{+}\,\Phi_{HR}\rangle$$

und

$$h^{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)=\langle\Phi^{o+1,1+o}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right)\Big|\,\Phi_{HR}\rangle \tag{7.11}$$

$$=\langle O_{vw}|\,[w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)S_1(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot v^{+}_{s_1''}(\vec{y}_1'')S^{*}_{1}(\vec{y}_1'',\vec{x}_1'')\cdot w^{+}_{s_1'''}(\vec{y}_1''')S_{o}(\vec{y}_1''',\vec{x}_1''')]^{+}\,\Phi_{HR}\rangle$$

Interpretieren wir die in den Gln. (7.10) und (7.11) vorkommenden Erzeugungsoperatoren analog zu § 3, so zeigt sich, daß $h^{1,o}$

gerade die Wellenfunktion eines Zustands, bestehend aus dem Wasserstoffüberschußelektron ($w^+S_1$) und einem Elektron-Loch-Paar des H-Systems ($w^+S_1 \cdot v^+S_o^*$) repräsentiert. $h^{1,o}$ charakterisiert in diesem Sinne eine "echte" Dreiteilchenwellenfunktion. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei $h^{o,1}$ um einen Zustand, der anscheinend die Wechselwirkung des Zusatzelektrons im H-System mit einem Teilchen-Antiteilchen-Paar des Referenzsystems beschreibt. Eine derartige Wechselwirkung kann - schon rein anschauungsmäßig - in der Realität natürlich nicht vorkommen. Mathematisch wird dies dadurch ausgedrückt, daß sich der Erzeuger $w^+S_1$ des Zusatzelektrons im H-System problemlos durch das Exziton $v^+S_1^* \cdot w^+S_o$ im R-System durchtauschen läßt. Verantwortlich dafür sind die geeignet gewählte Konstellation der Projektoren $S_o$ und $S_1$ und deren Eigenschaft (3.3). Als Folge davon kann die Wellenfunktion $h^{o,1}$ in das Produkt einer Einteilchenwellenfunktion, die das Überschußelektron im Gesamtsystem beschreibt, und einer Zweiteilchenwellenfunktion des Referenzsystems aufgespalten werden. Insbesondere darf also durch die Verknüpfungen von $h^{o,1}$ mit $B^{o,o}{}_{o,1}$ und mit $B^{o,1}{}_{o,1}$ in den Gleichungen aus Abb. 5 keinerlei Korrelation, die sich nicht faktorisieren läßt, entstehen. Die explizite Berechnung der Matrixelemente $B^{m,m'}{}_{\nu,\nu'}$ bestätigt dies auf eindrucksvolle Weise.

Zur Lösung der drei gekoppelten Eigenwertprobleme (7.7) bis (7.9) wollen wir versuchen, aus Gl. (7.7) eine Einelektronengleichung zu gewinnen, indem wir die Dreiteilchenfunktionen $h^{1,o}$ und $h^{o,1}$ - wenigstens näherungsweise - eliminieren. Zunächst schreiben wir die Gln. (7.8) und (7.9) in einer etwas anderen Form:

$$[B^{1,o}{}_{1,o} - \omega^{(1,1)} \cdot 1]\, h^{1,o} = - B^{1,o}{}_{o,o}\, h^{o,o} \qquad (7.12)$$

$$[B^{o,1}{}_{o,1} - \omega^{(1,1)} \cdot 1]\, h^{o,1} = - B^{o,1}{}_{o,o}\, h^{o,o} \qquad (7.13)$$

Es ist klar (vgl. die Bemerkungen zu Abb. 2 in § 4), daß zu den Diagonalmatrixelementen $B^{1,o}{}_{1,o}$ und $B^{o,1}{}_{o,1}$ jeweils nur die Hamiltonoperatoren $H_H^{(o)}$ und $H_R^{(o)}$ beitragen, denn nur sie bestehen

einzeln aus gleichvielen Erzeugern wie Vernichtern (teilchenzahlerhaltende Operatoren). Im Detail gilt (vgl. Gl. (3.17) bis (3.43) und Anhang B):

$$B^{1,o}_{1,o} = \frac{1}{2!} \langle \Phi^{1+1,o+o} | \; C+H_1+H_2+H_3+H_5+H_6 \; | \Phi^{1+1,o+o} \rangle \tag{7.14}$$

$$B^{o,1}_{o,1} = \langle \Phi^{o+1,1+o} | \; C+H_1-R_1-R_2-R_5 \; | \Phi^{o+1,1+o} \rangle \tag{7.15}$$

Nun hatten wir aber in § 5 gerade die Einteilchenanteile aus $\mathbb{H}_H^{(o)}$ und $\mathbb{H}_R^{(o)}$ mittels der Greenfunktion $\mathcal{G}_o^{1+1,1+o}$ invertiert (vgl. die Wahl von $\mathbb{B}_o$ in Gl. (5.2)). Wir werden jetzt also in den Gln. (7.14) und (7.15) nur die Energieverschiebungskonstante C und die Einteilchenbeiträge $H_1$, $H_2$, $R_1$, $R_2$ berücksichtigen. Dagegen wollen wir die Matrixelemente der Zweiteilchenanteile $H_3$, $H_5$, $H_6$, $R_5$ in $B^{1,o}_{1,o}$ und $B^{o,1}_{o,1}$ vernachlässigen, weil sie zu Korrelationen führen, die sehr schwierig zu invertieren sind. Wir bemerken allerdings schon an dieser Stelle, daß wir in § 10 dann den Beitrag von $H_5$ genauer untersuchen und ihn zu einer Verbesserung der Greenfunktion $\mathcal{G}_o$ heranziehen werden. Wenn wir - entsprechend unserer Wahl von $\mathbb{B}_o$ - in den Gln. (7.14) und (7.15) auch noch das Protonenpotential $V_H$, welches implizit in den Termen $H_1$ und $H_2$ versteckt ist, vernachlässigen, so werden die Integraloperatoren auf der linken Seite der Gln. (7.12), (7.13) durch Multiplikation mit der geeigneten Greenfunktion gerade invertiert und es entsteht:

$$h^{1,o} \approx - G_o^{1,o} \; B^{1,o}_{o,o} \; h^{o,o} \tag{7.16}$$

$$h^{o,1} \approx - G_o^{o,1} \; B^{o,1}_{o,o} \; h^{o,o} \tag{7.17}$$

Substituieren wir die Näherungen (7.16) und (7.17) in Gl. (7.7), so resultiert die Eigenwertgleichung:

$$B^{o,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right) h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right)$$

$$- B^{o,o}_{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) G_o^{1,o}\,(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_1';\ \vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1')\, B^{1,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1'\\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right)$$

$$\cdot\, h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right) \qquad (7.18)$$

$$- B^{o,o}_{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right) G_o^{o,1}\,(\vec{x}_1,\vec{x}_1'',\vec{x}_1''';\ \vec{z}_1,\vec{z}_1'',\vec{z}_1''')\, B^{o,1}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_1'' & \vec{z}_1'''\\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right)$$

$$\cdot\, h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{y}_1\\ \rho_1\end{matrix}\right) \;=\; \omega^{(1,1)}\, h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix}\right)$$

Es handelt sich hier um eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung für die Einteilchenwellenfunktion $h^{o,o}$ eines Wasserstoffzusatzelektrons im Metallkristall. "Nichtlinear" ist die Gleichung deshalb, weil gemäß Gl. (5.26) in den Greenfunktionen $G_o^{1,o}$ und $G_o^{o,1}$ der Energiedifferenzeigenwertparameter $\omega$ jeweils im Nenner auftritt, und zwar additiv verkoppelt mit den Energieeigenwerten $\varepsilon_{\vec{p}_i}$ des Hartree-Fock-Operators D, während er andererseits natürlich auch auf der rechten Seite der Gleichung in seiner Eigenschaft als Eigenwert steht. Aufgrund unserer erweiterten Einsteinkonvention ist über alle mehrfach vorkommenden Variablen zu integrieren. Die einzigen freien Variablen in Gl. (7.18) sind $\vec{z}$ und $\sigma$. Insbesondere taucht durchweg auch unsere gesuchte Wellenfunktion unter einem Integral auf, wodurch der Begriff "Integralgleichung" erklärt wird. Da z.B. das Matrixelement $B^{o,o}_{o,o}$ einen Hartree-Fock-Operator und damit einen Laplace-Operator enthält (siehe Gl. (6.4) und Gl. (3.14)), haben wir es zudem noch mit einer "Differentialgleichung" zu tun.

Befassen wir uns nun mit der Berechnung und Interpretation der einzelnen in Gl. (7.18) auftretenden Matrixelemente (vgl. Anhang B): Unter Verwendung der Konstituenten (3.23) bis (3.43) des Differenzhamiltonoperators $\mathbb{B}$ können wir den Beitrag der nullten Näherung, den wir in Gl. (6.4) schon ausgerechnet haben, darstellen durch:

$$B^{o,o}_{o,o} = \langle \Phi^{o+1,o+o} | \; C + H_1 \; | \Phi^{o+1,o+o} \rangle \tag{7.19}$$

Für die übrigen Matrixelemente sind die folgenden Anteile relevant:

$$B^{o,o}_{1,o} = \frac{1}{2!} \langle \Phi^{o+1,o+o} | \; H_7^+ + H_8^+ \; | \Phi^{1+1,o+o} \rangle \tag{7.20}$$

$$B^{1,o}_{o,o} = \langle \Phi^{1+1,o+o} | \; H_7 + H_8 \; | \Phi^{o+1,o+o} \rangle \tag{7.21}$$

$$B^{o,o}_{o,1} = \langle \Phi^{o+1,o+o} | \; - R_7^+ \; | \Phi^{o+1,1+o} \rangle \tag{7.22}$$

$$B^{o,1}_{o,o} = \langle \Phi^{o+1,1+o} | \; - R_7 \; | \Phi^{o+1,o+o} \rangle \tag{7.23}$$

Die explizite Berechnung ist rein formal durchzuführen und liefert die unten stehenden Ergebnisse:

$$B^{o,o}_{1,o} \begin{pmatrix} \vec{z} & \vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_1' \\ \sigma & s_1 & s_2 & s_1' \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} S_1(\vec{z},\vec{x}_2) S_o(\vec{x}_1',\vec{x}) [D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y}) \delta(\vec{x}-\vec{x}')] \; S_1(\vec{x}',\vec{x}_1) \delta_{s_1 s_1'} \delta_{\sigma s_2} \tag{7.24}$$

$$- \frac{1}{2} S_1(\vec{z},\vec{x}_1) S_o(\vec{x}_1',\vec{x}) [D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y}) \delta(\vec{x}-\vec{x}')] \; S_1(\vec{x}',\vec{x}_2) \delta_{s_2 s_1'} \delta_{\sigma s_1}$$

$$- \frac{1}{2} S_1(\vec{z},\vec{x}) S_1^*(\vec{x}_2,\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1') \; S_1(\vec{x},\vec{x}_1) \; \delta_{s_2 s_1'} \delta_{\sigma s_1}$$

$$+ \frac{1}{2} S_1(\vec{z},\vec{x}) S_1^*(\vec{x}_1,\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1') \; S_1(\vec{x},\vec{x}_2) \; \delta_{s_1 s_1'} \delta_{\sigma s_2}$$

$$
\begin{aligned}
&B^{1,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix};\begin{matrix}\vec{y}_1 \\ \rho_1\end{matrix}\right) \qquad (7.25)\\
&= S_1(\vec{z}_1,\vec{x})\,[\,D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\,]\; S_o(\vec{x}',\vec{z}_1')\; S_1(\vec{z}_2,\vec{y}_1)\;\delta_{s_2\rho_1}\;\delta_{s_1 s_1'}\\
&- S_1(\vec{z}_2,\vec{x})\,[\,D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{Y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\,]\; S_o(\vec{x}',\vec{z}_1')\; S_1(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\;\delta_{s_1\rho_1}\;\delta_{s_2 s_1'}\\
&- S_1(\vec{z}_1,\vec{x})\; S_1(\vec{z}_2,\vec{x}')\;\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\; S_o(\vec{x}',\vec{z}_1')\; S_1(\vec{x},\vec{y}_1)\;\delta_{s_1\rho_1}\;\delta_{s_2 s_1'}\\
&+ S_1(\vec{z}_2,\vec{x})\; S_1(\vec{z}_1,\vec{x}')\;\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\; S_o(\vec{x}',\vec{z}_1')\; S_1(\vec{x},\vec{y}_1)\;\delta_{s_2\rho_1}\;\delta_{s_1 s_1'}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&B^{o,o}_{o,1}\left(\begin{matrix}\vec{z} & \vec{x}_1 & \vec{x}_1'' & \vec{x}_1''' \\ \sigma & s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix}\right) \qquad (7.26)\\
&= -\,S_1(\vec{z},\vec{x}_1)\; S_1(\vec{x}_1'',\vec{x})\; D(\vec{x},\vec{x}')\; S_o(\vec{x}',\vec{x}_1''')\;\delta_{\sigma s_1}\;\delta_{s_1'' s_1'''}
\end{aligned}
$$

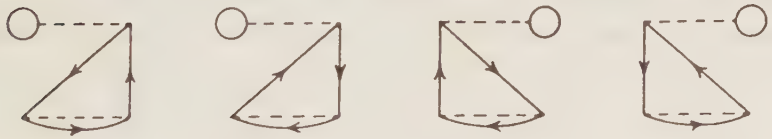
$$
\begin{aligned}
&B^{o,1}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_1'' & \vec{z}_1''' \\ s_1 & s_1'' & s_1'''\end{matrix};\begin{matrix}\vec{y}_1 \\ \rho_1\end{matrix}\right) \qquad (7.27)\\
&= -\,S_o(\vec{z}_1''',\vec{x})\; D(\vec{x},\vec{x}')\; S_1(\vec{x}',\vec{z}_1'')\; S_1(\vec{z}_1,\vec{y}_1)\;\delta_{s_1\rho_1}\;\delta_{s_1'' s_1'''}
\end{aligned}
$$

Setzen wir die Ausdrücke (7.24) bis (7.27) in die Gl. (7.18) der höheren Näherung ein, so ergeben sich durch den Summanden $B^{o,o}_{1,o}\,G_o^{1,o}\,B^{1,o}_{o,o}$ sechzehn Zusatzterme des H-Systems zu dem Matrixelement $B^{o,o}_{o,o}$ der nullten Näherung und noch ein von dem Summanden $B^{o,o}_{o,1}\,G_o^{o,1}\,B^{o,1}_{o,o}$ herrührendes weiteres Zusatzpotential, welches den Einfluß des Referenzsystems beschreibt. Für eine Interpretation der Zusatzterme wollen wir wieder die Feynman-Diagrammtechnik aus § 3 heranziehen. Mit dieser Methodik ist es einfach, z.B. die sechzehn Zusatzpotentiale zu analysieren, die durch die Gln. (7.20), (7.21) zur nullten Näherung hinzutreten. In der folgenden Abb. 6 haben wir jeden einzelnen Term graphentheoretisch veranschaulicht. Physikalisch sind die entstehenden Graphen gerade den Feynman-Diagrammen zweiter Ordnung im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie zuzuordnen [33 (Chap. 4)].

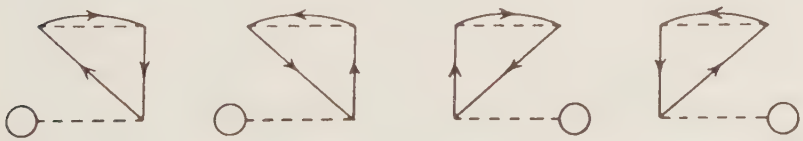
$$B^{o,o}_{1,o}\, G^{1,o}_{o}\, B^{1,o}_{o,o}$$

$$= \langle \phi^{o+1,o+o} | H_7^+ \mathcal{G}_o^{1+1,1+o} H_7 | \phi^{o+1,o+o} \rangle$$

$$+ \langle \phi^{o+1,o+o} | H_8^+ \mathcal{G}_o^{1+1,1+o} H_7 | \phi^{o+1,o+o} \rangle$$



$$+ \langle \phi^{o+1,o+o} | H_7^+ \mathcal{G}_o^{1+1,1+o} H_8 | \phi^{o+1,o+o} \rangle$$



$$+ \langle \phi^{o+1,o+o} | H_8^+ \mathcal{G}_o^{1+1,1+o} H_8 | \phi^{o+1,o+o} \rangle$$

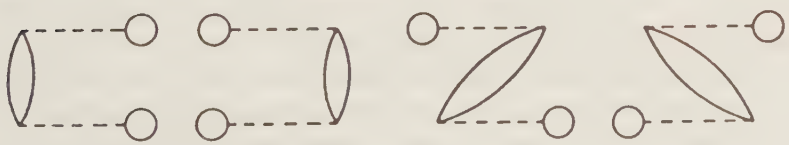
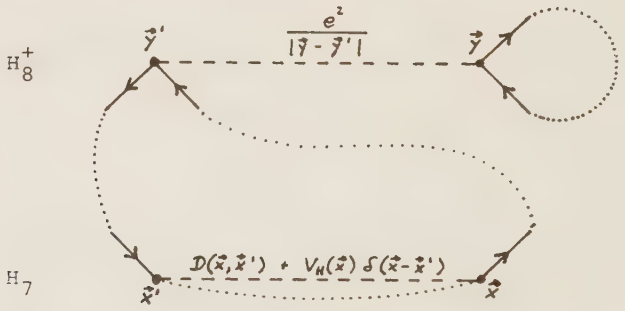


Abb. 6 : Die Zusatzterme des H-Systems in der höheren Näherung.

Die Entstehung der einzelnen Graphen in Abb. 6 wollen wir exemplarisch am Beispiel der zweiten Diagrammzeile aus Fig. 6 erläutern. Es handelt sich dort um jene Graphen, die zum Matrixelement

$$\langle \Phi^{o+1,o+o} | \; H_8^+ \, g_o^{1+1,1+o} \, H_7 \; | \Phi^{o+1,o+o} \rangle$$

beitragen. Im Gegensatz zu § 3 haben wir es nun mit fertigen Vakuumerwartungswerten $\langle o_{vw} | \ldots | o_{vw} \rangle$ und nicht mehr mit freien Feldoperatoren $v^+, w^+$ wie im Hamiltonoperator aus Gl. (3.11) zu tun. Deshalb darf es in den zugehörigen Feynman-Diagrammen keine frei im Raum beginnenden oder frei endenden Linien mehr geben. Wir können das dadurch erreichen, daß wir die betreffenden Graphen aus § 3 übereinander schieben und alle Möglichkeiten zur Verbindung der einzelnen Pfeile ausnützen. Die Verknüpfung der beiden Graphen untereinander wird gerade von der Greenfunktion geleistet. Die erste Möglichkeit ist die folgende:




Es ergibt sich genau der letzte Graph in der zweiten Zeile aus Abb. 6. Der Vollständigkeit halber haben wir sowohl die Raumpunkte $\vec{x}$, $\vec{x}'$ und $\vec{y}$, $\vec{y}'$ an die zugehörigen Vertizes als auch die verschiedenen (nichtlokalen) Wechselwirkungen - einerseits Hartree-Fock-Operator plus Protonpotential, andererseits Coulomb-Wechselwirkung - an die entsprechenden Wechselwirkungslinien angeschrieben. Vertauschen wir $\vec{x}$ mit $\vec{x}'$, so ensteht

der dritte Feynman-Graph in der zweiten Zeile aus Abb. 6. Die beiden noch fehlenden Diagramme erhalten wir dann, wenn wir die Raumpunkte $\vec{y}$ und $\vec{y}'$ miteinander austauschen.
Zur Interpretation der Graphen ist folgendes zu sagen: In allen vier Fällen handelt es sich um die kurzfristige Erzeugung und Vernichtung eines (virtuellen) Elektrons, das während seiner (infolge der Unschärferelation endlichen) Lebensdauer eine nichtlokale Wechselwirkung mit einem Elektron-Loch-Paar ausführt. Natürlich ist die Entstehung der restlichen 12 Feynman-Graphen in Abb. 6 ganz analog zu erklären und zu deuten. Wir betonen allerdings besonders, daß das Verfahren in unserem Fall ein anderes als in der Quantenelektrodynamik oder Quantenchromodynamik ist. Während dort die Feynman-Diagramme dazu dienen, die Gleichungen, die eine gewünschte physikalische Situation beschreiben, erst herzuleiten und aufzustellen, verwenden wir die Graphentechnik nur zur Veranschaulichung der einzelnen Terme in unserer Gl. (7.18). Die Gleichung selbst ist uns schon von vorne herein bekannt. In diesem Sinne handelt es sich also hier gewissermaßen um das umgekehrte Vorgehen wie sonst üblich, und man sollte deshalb die geschilderten graphentheoretischen Interpretationen nicht überbewerten.

An den Diagrammen aus Abb. 6 erkennen wir unmittelbar, daß wir es jeweils mit einem Feynmangraph für das Teilchen und dem zugehörigen Spiegelgraph für das Antiteilchen zu tun haben. Es ist bekannt, daß für Fermionen solche Diagrammpaare i.a. topologisch inäquivalent sind. Die formale Rechnung zeigt jedoch, daß für den Fall unserer symmetrischen Wechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung) jedes Diagramm immer denselben Energiebeitrag wie sein Spiegelbild liefert. Dies führt dazu, daß sich die aufgezeichneten sechzehn Diagramme des H-Systems auf acht Zusatzsummanden mit der topologischen Vielfachheit 2 reduzieren. Außerdem ist in Abb. 6 schön zu sehen, daß wir es stets mit einer direkten Wechselwirkung und einer Austauschwechselwirkung zu tun haben. Dieser graphentheoretische Hinweis wird exakt bestätigt, wenn wir die Produkte in Gl. (7.18) alle ausmultipli-

zieren und die Greenfunktionen gemäß Gl. (5.26) ersetzen:

$$G_o^{1,o}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_1'; \vec{z}_1, \vec{z}_2, \vec{z}_1') = \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}'} \frac{A_{\vec{p}_1}(\vec{x}_1,\vec{z}_1)\, A_{\vec{p}_2}(\vec{x}_2,\vec{z}_2)\, B^{*}_{\vec{p}'}(\vec{x}_1',\vec{z}_1')}{\varepsilon_{\vec{p}_1} + \varepsilon_{\vec{p}_2} - \varepsilon_{\vec{p}'} + C - \omega} \tag{7.28}$$

$$G_o^{o,1}(\vec{x}_1, \vec{x}_1'', \vec{x}_1'''; \vec{z}_1, \vec{z}_1'', \vec{z}_1''') = \sum_{\vec{p}\,\vec{p}''\vec{p}'''} \frac{A_{\vec{p}}(\vec{x}_1,\vec{z}_1)\, A^{*}_{\vec{p}''}(\vec{x}_1'',\vec{z}_1'')\, B_{\vec{p}'''}(\vec{x}_1''',\vec{z}_1''')}{\varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_{\vec{p}''} + \varepsilon_{\vec{p}'''} + C - \omega} \tag{7.29}$$

Benützen wir noch die Identitäten

$$A_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{z}')\, S_1(\vec{z}',\vec{y}) = S_1(\vec{z},\vec{z}')\, A_{\vec{p}}(\vec{z}',\vec{y}) = A_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{y}) \tag{7.30}$$

$$B_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{z}')\, S_o(\vec{z}',\vec{y}) = S_o(\vec{z},\vec{z}')\, B_{\vec{p}}(\vec{z}',\vec{y}) = B_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{y}) \tag{7.31}$$

die sich leicht mit Hilfe der Einteilchenentwicklungen (5.15) und den Definitionen (5.24), (5.25) beweisen lassen, so erhalten wir nach einer geeigneten Umordnung der Terme und nach Ausführung sämtlicher Spinsummationen die Ausgangs-Gleichung unserer höheren NTD-Approximation:

$$S_1(\vec{z},\vec{x})\ \{D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\ S_1(\vec{x}',\vec{y}_1)\ h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ \sum_{\vec{p}'\vec{p}''\vec{p}'''} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}'}-\varepsilon_{\vec{p}''}+\varepsilon_{\vec{p}'''}+C-\omega} \cdot [-2\ B_{\vec{p}'''}(\vec{y}',\vec{x})\ D(\vec{x},\vec{x}')\ A_{\vec{p}''}(\vec{x}',\vec{y})\ D(\vec{y},\vec{y}')]\ A_{\vec{p}'}(\vec{z},\vec{y}_1)\ h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}'} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1}+\varepsilon_{\vec{p}_2}-\varepsilon_{\vec{p}'}+C-\omega} \cdot \Big\{ [-2\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y}',\vec{x})\{D(\vec{x},\vec{x}')+V_H(\vec{x},\vec{y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y})\{D(\vec{y},\vec{y}')+V_H(\vec{y},\vec{y})\delta(\vec{y}-\vec{y}')\}]A_{\vec{p}_1}(\vec{z},\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ A_{\vec{p}_2}(\vec{z},\vec{x})\{D(\vec{x},\vec{x}')+V_H(\vec{x},\vec{y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\{D(\vec{y}',\vec{y})+V_H(\vec{y}',\vec{y})\delta(\vec{y}-\vec{y}')\}\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{y}_1)\ h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$- [2\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y}',\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y})\ \{D(\vec{y},\vec{y}')+V_H(\vec{y},\vec{y})\delta(\vec{y}-\vec{y}')\}]\ A_{\vec{p}_1}(\vec{z},\vec{x})\ S_1(\vec{x},\vec{y}_1)\ h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ A_{\vec{p}_2}(\vec{z},\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\ \{D(\vec{y}',\vec{y})+V_H(\vec{y}',\vec{y})\delta(\vec{y}-\vec{y}')\}\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x})\ S_1(\vec{x},\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$- [2\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y}',\vec{x})\ \{D(\vec{x},\vec{x}')+V_H(\vec{x},\vec{y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\ \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\ ]\ S_1(\vec{z},\vec{y})\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ S_1(\vec{z},\vec{y})\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x})\ \{D(\vec{x},\vec{x}')+V_H(\vec{x},\vec{y})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\ \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y}',\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$- [2\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y}',\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\ \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\ ]\ S_1(\vec{z},\vec{y})\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x})\ S_1(\vec{x},\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)$$

$$+ S_1(\vec{z},\vec{y})\ A_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ B_{\vec{p}'}(\vec{x}',\vec{y}')\ \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\ A_{\vec{p}_1}(\vec{y}',\vec{x})\ S_1(\vec{x},\vec{y}_1)h^{o,o}(\vec{y}_1)\Big\}$$

$$(\omega^{(1,1)}-C)h^{o,o}(\vec{z}) \qquad (7.32)$$

Die erste Zeile in Gl. (7.32) repräsentiert genau den Beitrag der nullten Näherung. Zu diesem bereits in § 6 untersuchten nicht-lokalen Schrödingerausdruck treten nun insgesamt neun Ergänzungspotentiale hinzu. So verkörpert die zweite Zeile in Gl. (7.32) den Term $B^{o,o}_{o,1}\, G^{o,1}_{o}\, B^{o,1}_{o,o}\, h^{o,o}$ und beschreibt damit den energetischen Einfluß eines Teilchen-Antiteilchen-Paares aus dem Referenzsystem auf das Wasserstoffzusatzelektron im H-System. Die verbleibenden acht Zusatzpotentiale charakterisieren gerade die verschiedenen in Abb. 6 veranschaulichten Möglichkeiten der Wechselwirkung eines Überschußelektrons mit einem Elektron-Loch-Paar im H-System. Alle Terme, die wir mit eckigen Klammern [...] eingerahmt haben, sind aus einer direkten Wechselwirkung entstanden und besitzen den Charakter einer Spurbildung. Formal erkennt man dies daran, daß sämtliche Variablen in den Ausdrücken innerhalb einer eckigen Klammer (z.B. der Orstvektor $\vec{y}'$) "von ganz vorne nach ganz hinten" wie in einem Ringverbund aneinander anschließen, so daß infolge unserer Einsteinkonvention jede eckige Klammer eine für sich abgeschlossene Funktion darstellt. Auffallend ist weiterhin, daß alle diese Terme mit einem Faktor 2 versehen sind, der aus der Summation über die Spinindizes entstanden ist. Auch dies bewerten wir als einen Hinweis darauf, daß wir es hier mit sogenannten "Spurtermen" zu tun haben. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den übrigen Zusätzen um die entsprechenden Austausch-Wechselwirkungsglieder.

Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß der Zusatzterm, der vom R-System herrührt, eine andersartige Struktur im Vergleich mit den restlichen Ergänzungspotentialen aufweist. In der Tat besteht er allein aus einem Spurterm, während eine Austausch-Wechselwirkung nicht vorhanden ist. Diese Besonderheit rührt daher, daß wir uns beim Referenzsystem ja im Bereich der Zweifermionen-Wechselwirkungen und nicht im Bereich der Dreiteilchen-Korrelationen wie in den übrigen Termen bewegen. Eine Austausch-Wechselwirkung zwischen einem Elektron im H-System und einem Elektron im R-System ist natürlich ausgeschlossen.

Etwas befremdend und unverständlich wirkt sicherlich die Tatsache, daß fast alle der in Gl. (7.32) auftretenden Zusatzterme der höheren NTD-Approximation noch einen Hartree-Fock-Operator $D(\vec{y},\vec{y}')$ und damit einen kinetischen Energieoperator (Laplace-Operator) enthalten. Wenn wir aber Gleichung (7.32) analog zu § 6 als Schrödingergleichung des Wasserstoffelektrons interpretieren wollen, was sollen dann solche kinetischen Energieanteile in den Zusatzgliedern bedeuten? Die Lösung des Problems ist sehr einfach, weil wir nämlich zeigen können, daß alle kinetischen Energiebeiträge aus den Zusatztermen verschwinden. Dazu erinnern wir uns an die Gln. (6.7) bis (6.9), wo wir den Hartree-Fock-Operator $D(\vec{x},\vec{x}')$ durch einen Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{x},\vec{x}')$ des Idealkristalls und ein Differenzpotential $V_D(\vec{x})$ ersetzt hatten:

$$D(\vec{x},\vec{x}') = D_o(\vec{x},\vec{x}') + V_D(\vec{x})\delta(\vec{x}-\vec{x}') \tag{7.33}$$

Für unsere weiteren Rechnungen werden wir jetzt als Basisfunktionensystem für alle Einteilchenentwicklungen die Blochfunktionen $b^o_{\vec{k}}(\vec{x})$ des Idealgitters wählen (vgl. Gl. (6.10)), also die Lösungen des Hartree-Fock-Problems

$$D_o(\vec{x},\vec{x}')\, b^o_{\vec{k}}(\vec{x}') = \varepsilon_{\vec{k}}\, b^o_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad . \tag{7.34}$$

Die Definition der Funktionen $A_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{x}')$, $B_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{x}')$ gemäß Gln. (5.24), (5.25) und die Spektraldarstellung des Hartree-Fock-Operators $D_o(\vec{x},\vec{x}')$ analog zu Gl. (5.16) zeigen dann sofort, daß alle Ausdrücke von der Form $A_{\vec{p}}\, D_o\, B_{\vec{p}}$, oder $B_{\vec{p}}\, D_o\, A_{\vec{p}}$, verschwinden:

$$\begin{aligned} A_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{x})\, D_o(\vec{x},\vec{x}')\, B_{\vec{p}}(\vec{x}',\vec{z}') &= 0 \\ B_{\vec{p}}(\vec{z},\vec{x})\, D_o(\vec{x},\vec{x}')\, A_{\vec{p}}(\vec{x}',\vec{z}') &= 0 \end{aligned} \tag{7.35}$$

Der Grund dafür liegt in der Orthogonalitätsrelation (5.17) der Blochfunktionen und in der Disjunktheit der Verteilungsfunk-

tionen (5.13), (5.14). Da mit Ausnahme der nullten Näherung jeder der Terme in Gl. (7.32) eine Konstellation der Art (7.35) vorweist, bedeutet dies, daß wir in allen Zusatzgliedern der höheren Näherung den Hartree-Fock-Operator $D(\vec{x},\vec{x}')$ durch das Differenzpotential $V_D = (V_W - V_W^O)$ ersetzen dürfen. Insbesondere taucht also in keinem der Zusatzterme irgendeine Form von kinetischer Energie auf und es ist daher gerechtfertigt, die Zusatzsummanden als "Zusatzpotentiale" zu bezeichnen, wie wir es vorne auch schon mehrfach praktiziert haben. Dieses Verschwinden des Laplace-Operators in den Zusatzgliedern ist nicht nur für die physikalische Deutung von Gl. (7.32) als Schrödingergleichung des Überschußelektrons, sondern auch für die mathematische Lösung der nichtlinearen Integrodifferentialgleichung von grosser Wichtigkeit (vgl. § 12).

Nach diesen Bemerkungen können wir jetzt durch Einführung des Potentials

$$W(\vec{x}) := V_W(\vec{x}) - V_W^O(\vec{x}) + V_H(\vec{x}) \tag{7.36}$$

und in Anlehnung an die Bezeichnungsweisen aus § 6, insbesondere an die Definition (6.5) der Wellenfunktion

$$\varphi_\sigma(\vec{z}) := h^{O,O}\begin{pmatrix}\vec{z}\\ \sigma\end{pmatrix} = S_1(\vec{z},\vec{y}_1)\; h^{O,O}\begin{pmatrix}\vec{y}_1\\ \sigma\end{pmatrix} \tag{7.37}$$

und an die Definition (6.12) des neuen Eigenwerts

$$\lambda := \omega^{(1,1)} - C \quad , \tag{7.38}$$

unsere höhere NTD-Approximation (7.32) in ihrer endgültigen Formulierung angeben. Nach Umordnung und Umbenennung einzelner Integrationsvariablen und Summationsindizes erhalten wir die folgende nichtlokale nichtlineare Schrödingergleichung:

$$\{D_0(\vec{z},\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_H(\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_D(\vec{z}')\}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}_3} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} \cdot \left[-2\, B_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x})\, V_D(\vec{x})\, A_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y})\, V_D(\vec{y})\right] A_{\vec{p}_3}(\vec{z},\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}_3} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} \cdot \Big\{\left[-2\, A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x})\, W(\vec{x})\, B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\right] A_{\vec{p}_3}(\vec{z},\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$
$$+ A_{\vec{p}_1}(\vec{z},\vec{x})\, W(\vec{x})\, B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\, A_{\vec{p}_3}(\vec{y},\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \Big\}$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}_3} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} \cdot \Big\{\left[-2\, A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x})\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{z}'|}\, B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\right] A_{\vec{p}_3}(\vec{z},\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$
$$+ A_{\vec{p}_1}(\vec{z},\vec{x})\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{z}'|}\, B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\, A_{\vec{p}_3}(\vec{y},\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \Big\}$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}_3} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} \cdot \Big\{\left[-2\, A_{\vec{p}_1}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\, B_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x})\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\right] S_1(\vec{z},\vec{x}')\, A_{\vec{p}_3}(\vec{x}',\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$
$$+ S_1(\vec{z},\vec{x})\, A_{\vec{p}_1}(\vec{x},\vec{y})\, W(\vec{y})\, B_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x}')\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\, A_{\vec{p}_3}(\vec{x}',\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \Big\}$$

$$+ \sum_{\vec{p}_1\vec{p}_2\vec{p}_3} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} \cdot \Big\{\left[-2\, A_{\vec{p}_1}(\vec{x},\vec{y})\, \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{z}'|}\, B_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x})\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\right] S_1(\vec{z},\vec{x}')\, A_{\vec{p}_3}(\vec{x}',\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$
$$+ S_1(\vec{z},\vec{x})\, A_{\vec{p}_1}(\vec{x},\vec{y})\, \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{z}'|}\, B_{\vec{p}_2}(\vec{y},\vec{x}')\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\, A_{\vec{p}_3}(\vec{x}',\vec{z}')\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \Big\}$$

$$= \lambda\, \varphi_\sigma(\vec{z}) \qquad (7.39)$$

Wir wollen uns noch ein wenig mit der Interpretation und mit einigen Spezialfällen von Gl. (7.39) befassen: Es ist interessant, sich klar zu machen, was passiert, wenn man die Abschirmung - welche in unserem Formalismus durch die Projektionsoperatoren $S_o$ und $S_1$ realisiert wird - vernachlässigt, d.h. wenn man die Fermikante nach Null verschiebt:

$$S_o(\vec{x},\vec{x}') = 0 \quad \text{und} \quad S_1(\vec{x},\vec{x}') = \delta(\vec{x}-\vec{x}') \tag{7.40}$$

Da in jedem der neun Zusatzpotentiale der höheren Näherung ein Faktor $B_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{y})$ vorkommt, dieser aber wegen (7.31) und (7.40) dann verschwindet, verbleibt in Gl. (7.39) einzig und allein die unabgeschirmte Gleichung der nullten NTD-Approximation:

$$\{D_o(\vec{z},\vec{z}') + W(\vec{z}')\}\ \varphi_\sigma(\vec{z}') = \lambda\ \varphi_\sigma(\vec{z}) \tag{7.41}$$

DUSCHER [12] hat sich unter weiteren stark vereinfachenden Annahmen für den Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{z},\vec{z}')$ eingehend mit dieser Gleichung beschäftigt.

Ein anderer interessanter Gesichtspunkt kommt dann zutage, wenn man sich einmal vorstellt, daß man das eingelagerte Wasserstoffproton aus dem Metall heraus nimmt und die Deformation des Wirtsgitters auf Null zurückgehen läßt. Dadurch verschwinden sowohl das Protonenpotential $V_H$ als auch das Differenzpotential $V_D$, d.h. wir betrachten

$$W(\vec{x}) = 0. \tag{7.42}$$

Aus der nullten Näherung verbleibt dann nur der Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{z},\vec{z}')$ des Idealkristalls. Von den Zusatzpotentialen der höheren Näherung in (7.39) entfallen alle Terme bis auf die letzten beiden Zeilen. Es handelt sich dort um das Spur- und Austauschglied einer Dreifermionen-Wechselwirkung, oder anders ausgedrückt, um die Überlappung von Coulombtermen. Wir haben dadurch also eine Verbesserung der Hartree-Fock-Gleichung in

höherer Näherung erreicht. Dies ist insofern von großer Bedeutung, als ja allgemein bekannt ist, daß die Hartree-Fock-Gleichungen zur Berechnung der Bindungsenergie in Metallen nicht ausreichen [14(§28)]. Der Grund dafür ist der, daß bei einer Hartree-Fock-Rechnung der Einfluß der Elektronenwechselwirkung auf die Korrelationen der Elektronen nicht berücksichtigt wird. Diese Korrelationen kommen z.B. in der kollektiven Behandlung von BOHM und PINES [14(§24)] besonders gut zum Ausdruck, da dort an Stelle der einzelnen Elektronen deren Gesamtverhalten erfaßt wird. Allerdings kann man aus dem Bohm-Pines-Verfahren nur den totalen Einfluß solcher Plasmaschwingungen gewinnen; man weiß aber nicht, wieviel die einzelnen n-Elektronenkorrelationen zur Gesamtbindungsenergie beisteuern. Unsere verbesserte Hartree-Fock-Gleichung bietet dagegen die Möglichkeit, den Beitrag von Dreifermionenkorrelationen exakt zu bestimmen. Man könnte etwa das Problem jetzt so auffassen, daß in den Entwicklungen (5.15) der Projektoren $S_o$, $S_1$ noch unbekannte Einelektronenfunktionen (modifizierte Blochfunktionen) stehen und diese Funktionen erst duch eine selbstkonsistente verfeinerte Hartree-Fock-Anpassung zu bestimmen sind. Dadurch wäre es möglich, von einer "starren", d.h. mittels der Blochfunktionen des ungestörten Wirtskristalls beschriebenen Abschirmung wegzukommen und die Wechselbeziehung zwischen zusätzlichem Elektron und Metallelektronenkorrelationen genau zu verstehen. Dieses Programm wollen wir jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgen, weil es auf ein hochkompliziertes, hochdimensionales, nichtlineares, selbstkonsistentes Hartree-Fock-Problem führt.

Wenn wir in einem weiteren Gedankenexperiment das Wasserstoffproton wieder auf seinen Zwischengitterplatz einlagern, das Metallgitter zunächst aber noch als nicht-verzerrten Idealkristall behandeln, d.h.

$$W(\vec{x}) = V_H(\vec{x}) \quad \text{und} \quad V_D(\vec{x}) = 0 \quad , \tag{7.43}$$

so treten zu der eben diskutierten verbesserten Hartree-Fock-Gleichung zum einen das abgeschirmte Protonpotential $S_1 \cdot V_H$ in

der nullten Approximation und zum anderen weitere sechs Störpotentiale in der höheren Näherung hinzu. Diese Zusatzwechselwirkungsglieder beschreiben eine durch das Protonpotential und das Elektronfeld induzierte Dreiteilchenkorrelation. Der Einfluß des Referenzsystems wird an dieser Stelle noch nicht spürbar. Sobald wir aber das Differenzpotential $V_D$ zwischen deformiertem Wirtsgitter und Idealkristall miteinbeziehen, also das volle Potential $W(\vec{x})$ gemäß (7.36) berücksichtigen, trägt auch das R-System in Form einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ausgelenkten Wirtsgitterbausteine wesentlich zu der höheren NTD-Approximation bei. Dies äußert sich nicht nur in den drei Spur- und den drei Austauschgliedern des H-Systems, in denen das Potential $W(\vec{x})$ auftritt, sondern insbesondere in der zweiten Zeile von (7.39), die als einziger Term eine allein vom Referenzsystem induzierte Zusatzabschirmung erzwingt.

Eine physikalisch interessante Besonderheit sollte zum Abschluß dieses Kapitels nicht unerwähnt bleiben: In der Eigenwertgleichung (7.39) sind sämtliche Zusatzpotentiale mit einem Greenfunktionsnenner versehen, in welchen auch der Eigenwertparameter $\lambda$ eingeht. Man kann deshalb von sogenannten "dynamischen Potentialen" reden, womit wir meinen, daß die Stärke der Potentiale gewissermaßen vom Eigenwert $\lambda$ gesteuert wird, also abhängig vom betrachteten Zustand ist. Insofern haben wir durch die höhere NTD-Approximation nicht mehr nur eine starre Abschirmung, sondern eine dynamische Verbesserung der Gleichung der nullten Näherung erreicht. Der Preis, den wir dafür bezahlen, ist der, daß sich durch den nicht-separierbaren Greenfunktionsnenner die mathematischen Schwierigkeiten zur Lösung der Schrödingergleichung (7.39) ganz erheblich steigern.

# IV. ELEKTRONENGASNÄHERUNG

Für eine explizite Lösung der nichtlinearen Eigenwertgleichung (7.39) ist man natürlich auf physikalische Modelle und Approximationsverfahren angewiesen. Eine in der Festkörperphysik recht gängige und für einfache Metalle gut funktionierende Methode, z.B. zur Berechnung des Energiebänderspektrums, ist die sogenannte Elektronengasnäherung. Dabei geht man von der Modellannahme freier Elektronen aus und betrachtet das periodische Kristallpotential als kleine Störung. Die Blochfunktionen sind dann bekanntlich durch ebene Wellen anzunähern und die zugehörigen Einteilchenenergien besitzen Parabelgestalt, proportional zum Quadrat des Ausbreitungsvektors der Elektronen. Die Vereinfachungen und die Konsequenzen, die sich im Rahmen einer solchen freien Näherung für unsere höhere NTD-Approximation ergeben, wollen wir in den folgenden Abschnitten besprechen.

## § 8. Darstellung der Höheren Näherung im Elektronengasmodell

Die Bandstruktur von einfachen Metallen kann in vielen Fällen mit dem Modell fast freier Elektronen erklärt werden. Dieses Modell beruht auf der Vorstellung, daß sich die Valenzelektronen der Kristallatome annähernd frei im Leitungsband durch das Volumen $\Omega$ des Metalls bewegen und nur wenig von dem periodischen Potential U der Ionenrümpfe gestört werden. In der Pseudopotentialtheorie [39] ergibt sich unter einer solchen Annahme durch eine störungstheoretische Rechnung die Energie eines Leitungsbandelektrons im Zustand $|\vec{k}\rangle$ zu:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2 + \langle\vec{k}|U|\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{q}}{}' \frac{\langle\vec{k}+\vec{q}|U|\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|U|\vec{k}+\vec{q}\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}^2 - |\vec{k}+\vec{q}|^2)} + \ldots \tag{8.1}$$

Für eine erste Analyse unserer Schrödingergleichung (7.39) wollen wir uns damit begnügen, die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\vec{k}}$ durch den parabelförmigen Energieanteil nullter Ordnung aus Gl. (8.1) anzunähern und die Störterme in höherer Ordnung mit einem konstanten Korrekturpotential $\varepsilon_o$ zu approximieren:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 + \varepsilon_o \qquad \text{mit} \qquad \varepsilon_o = \text{const.} \tag{8.2}$$

Der Greenfunktionsenergienenner in den einzelnen Zusatzsummanden in Gl. (7.39) bekommt dadurch die Form:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \tag{8.3}$$

mit

$$\mu := \frac{2m}{\hbar^2} (\lambda - \varepsilon_o) \tag{8.4}$$

Weil der Audruck $\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$ in Gl. (8.2) genau die Energie eines völlig freien Elektrons mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ repräsentiert, können wir die Konstante $\varepsilon_o$ gewissermaßen als "Ionisationsenergie" interpretieren, d.h. ein Teilchen bleibt genau solange im Metall gebunden, wie seine Energie kleiner als $\varepsilon_o$ ist. Natürlich ist durch eine geeignete Wahl des Nullpunkts der Energieskala immer zu erreichen, daß $\varepsilon_o$ verschwindet:

$$\varepsilon_o = 0 \tag{8.5}$$

Da unser Interesse ausschließlich den Bindungszuständen (nicht den Streuzuständen) des Wasserstoffzusatzelektrons gewidmet ist, impliziert die obige Identifikation zwischen Energienullniveau und Ionisationsenergie zwangsläufig, daß der Energieeigenwert $\lambda$ und damit auch der Parameter $\mu$ negatives Vorzeichen besitzen müssen:

$$\lambda, \mu < 0 \tag{8.6}$$

Wir werden diese Forderung später zur Vermeidung von eventuell vorhandenen Divergenzen im Greenfunktionsnenner und zur Abschätzung bei Konvergenzuntersuchungen von Integralen benötigen.

Für einen im Limes unendlich ausgedehnten oder jedenfalls sehr großen Kristall liegen die erlaubten Energiezustände ($\vec{k}$-Zustände) praktisch beliebig dicht beieinander. Es ist daher üblich, den reziproken Raum eines Kristallgitters als Kontinuum zu behandeln und eine diskrete Summe über die $\vec{k}$-Vektoren in eine Integration über den $\vec{k}$-Raum überzuführen. Die Vorschrift für diese Transformation ist wie folgt [40 (Chap. 2)]:

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \tag{8.7}$$

Aus diesem Übergang ergibt sich, daß wir die Summationen über die Wellenvektoren $\vec{p}_1$, $\vec{p}_2$, $\vec{p}_3$ in Gl. (7.39) jeweils in eine Dreifachintegration verwandeln können, so daß gilt:

$$\sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2 \vec{p}_3} \longrightarrow \frac{\Omega^3}{(2\pi)^9} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \tag{8.8}$$

Die zu der Energie (8.2) gehörenden Einteilchenfunktionen $b^{o}_{\vec{k}}(\vec{x})$ (vgl. Gl. (7.34)), die auf eine Box vom Volumen $\Omega$ normiert sind und periodischen Randbedingungen (Born - von Karman Bedingungen) genügen, besitzen exakt die Form von laufenden, ebenen Wellen:

$$b^{o}_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \tag{8.9}$$

In unserem Elektronengasmodell erhalten wir damit für die in den Gln. (5.24), (5.25) definierten Abschirmfunktionen $A_{\vec{p}}$, $B_{\vec{p}}$ die Darstellungen

$$\begin{aligned} A_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{z}) &= \frac{1}{\Omega} g_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{x}-\vec{z})} \\ B_{\vec{p}}(\vec{x},\vec{z}) &= \frac{1}{\Omega} f_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{x}-\vec{z})} \end{aligned} \tag{8.10}$$

und für die Projektionsoperatoren $S_o$, $S_1$ gemäß Gl. (5.15) die Entwicklungen

$$S_o(\vec{x},\vec{z}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \; f_{\vec{k}} \; e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{z})}$$

$$S_1(\vec{x},\vec{z}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \; g_{\vec{k}} \; e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{z})} \quad . \tag{8.11}$$

Um nun die Integrationen über die Ortsvariablen $\vec{x}$, $\vec{y}$ etc. ausführen zu können, bedarf es einer geschickten Darstellung der in den Zusatztermen auftretenden Potentiale. Infolge unserer Näherung der Blochfunktionen mit ebenen Wellen erscheint es geeignet, auch die vorkommenden Potentiale nach ebenen Wellen zu entwickeln, d.h. sie in einer Fourierdarstellung anzugeben. Die Fouriertransformierte der Coulombwechselwirkung können wir aus der Literatur entnehmen [40 (Chap. 17)]:

$$\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \longrightarrow \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3q \; \frac{1}{\vec{q}^2} \; e^{i\vec{q}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')} \tag{8.12}$$

Für ein in den Metallkristall eingepflanztes Wasserstoffproton, das sich auf einem Tetraederzwischengitterplatz am Koordinatenursprung befindet, erhalten wir mit den Annahmen 1) und 2) aus § 6:

$$V_D(\vec{x}) = \sum_{j=0}^{3} \left[ \frac{-Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j|} + \frac{Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j^o|} \right] \tag{8.13}$$

und

$$\begin{aligned} W(\vec{x}) &= V_D(\vec{x}) + V_H(\vec{x}) \\ &= \sum_{j=0}^{3} \left[ \frac{-Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j|} + \frac{Ze^2}{|\vec{x}-\vec{X}_j^o|} \right] - \frac{e^2}{|\vec{x}|} \end{aligned} \tag{8.14}$$

Die Fourierentwicklung der Coulombpotentiale liefert dann:

$$V_D(\vec{x}) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3k \; \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{\vec{k}^2} \; F^o(\vec{k}) \tag{8.15}$$

mit

$$F^o(\vec{k}) := \sum_{j=0}^{3} Z\cdot(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{X}_j^o} - e^{-i\vec{k}\cdot\vec{X}_j}) \tag{8.16}$$

und

$$W(\vec{x}) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3k \, \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{\vec{k}^2} \, F(\vec{k}) \tag{8.17}$$

mit

$$F(\vec{k}) := \sum_{j=0}^{3} Z\cdot(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}_j^0} - e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}_j}) - 1 \tag{8.18}$$

Setzen wir jetzt die in diesem Paragraphen hergeleiteten Ausdrücke in die Gleichung (7.39) unserer höheren NTD-Näherung ein, so lassen sich unter Ausnützung der Orthogonalitätsrelation [41 (Anhang A)]

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x \, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{x}} = \delta(\vec{k}-\vec{k}') \tag{8.19}$$

alle Integrationen über die Ortsvektoren $\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{x}'$ in den Zusatztermen von Gl. (7.39) auswerten und es ergibt sich die "Elektronengasdarstellung" unseres nichtlinearen Eigenwertproblems:

$$\{D_o(\vec{z},\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_H(\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_D(\vec{z}')\}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$- \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{e^4}{(2\pi^2)^2}\frac{2m}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \frac{f_{\vec{p}_1}\, g_{\vec{p}_2}\, g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot 2e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{F^o(\vec{p}_1-\vec{p}_2)}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{F^o(\vec{p}_2-\vec{p}_1)}{|\vec{p}_2-\vec{p}_1|^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{e^4}{(2\pi^2)^2}\frac{2m}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \frac{g_{\vec{p}_1}\, f_{\vec{p}_2}\, g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot \Bigg\{ - 2e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{F(\vec{p}_1-\vec{p}_2)}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{F(\vec{p}_2-\vec{p}_1)}{|\vec{p}_2-\vec{p}_1|^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{F(\vec{p}_1-\vec{p}_2)}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{F(\vec{p}_2-\vec{p}_3)}{|\vec{p}_2-\vec{p}_3|^2} e^{-i\vec{p}_1\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$- 2e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{F(\vec{p}_2-\vec{p}_1)}{|\vec{p}_2-\vec{p}_1|^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{F(\vec{p}_2-\vec{p}_3)}{|\vec{p}_2-\vec{p}_3|^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$- 2e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{F(\vec{p}_1-\vec{p}_2)}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_2-\vec{p}_1|^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{F(\vec{p}_1-\vec{p}_2)}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2} e^{-i\vec{p}_1\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$- 2e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_2-\vec{p}_1|^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}')$$

$$+ e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \Bigg\}$$

Im Rahmen des Elektronengasmodells ist es gerechtfertigt, die Fermiverteilungsfunktion (5.13) und damit natürlich auch ihre Komplementfunktion (5.14) als Stufenfunktion mit sphärischer Symmetrie (Fermi-Kugel) anzusetzen:

$$f_{\vec{k}} = \Theta(\xi - |\vec{k}|) \tag{8.21}$$

$$g_{\vec{k}} = \Theta(|\vec{k}| - \xi) \tag{8.22}$$

Mit $\xi$ bezeichnen wir dabei den Betrag des Fermi-Wellenvektors $\vec{k}_F$, der durch die Bedingung

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \xi^2 \tag{8.23}$$

für jedes einzelne Metall festgelegt und in der Literatur tabelliert ist [z.B. 40 (Chap. 2)].

Eine weitgehend analytisch durchführbare Auswertung der Dreifachintegrationen über die Wellenvektoren $\vec{p}_1$, $\vec{p}_2$, $\vec{p}_3$ in Gl. (8.20) ist nur dann möglich, wenn wir die Funktionen $F^O(\vec{k})$ und $F(\vec{k})$ in den Zusatzpotentialen der höheren NTD-Approximation durch einfache Größen ersetzen können. In einer ersten Näherung wollen wir deshalb annehmen, daß das Wirtsgitter unter dem Einfluß des eingelagerten Protons nicht verzerrt wird, so daß die gestörten Gleichgewichtslagen $\vec{X}_j$ der Kristallionen mit den Idealgitterpositionen $\vec{X}_j^O$ zusammenfallen. Dies bedeutet, daß wir das Differenzpotential $V_D$ in sämtlichen Zusatztermen der höheren Näherung vernachlässigen und die Funktionen $F^O$ und $F$ gemäß den Gln. (8.16) bzw. (8.18) durch

$$F^O(\vec{k}) = 0 \quad \text{für alle } \vec{k} \tag{8.24}$$

und

$$F(\vec{k}) = -1 \text{ für alle } \vec{k} \tag{8.25}$$

approximieren. Die Folge davon ist die, daß das Referenzsystem aus jedem einzelnen Zusatzsummanden in Gl. (8.20) vollkommen eliminiert wird; insbesondere entfällt der erste Zusatzterm

in Gl. (8.20) ganz.

Diese ziemlich starke Vereinfachung bringt eine weitere Näherungsannahme mit sich, die die Eigenfunktionen des Hartree-Fock-Operators betrifft. Durch die Vernachlässigung des Differenzpotentials ($V_w - V_w^o$) in den Zusatzgliedern der höheren Näherung wird nämlich der Hartree-Fock-Operator $D(\vec{x},\vec{x}')$ des gestörten Wirtskristalls identisch mit dem Hartree-Fock-Operator $D_o(\vec{x},\vec{x}')$ des Idealgitters (vgl. Gl. (7.33)):

$$D(\vec{x},\vec{x}') \approx D_o(\vec{x},\vec{x}') \tag{8.26}$$

Dies impliziert automatisch, daß wir dann auch die modifizierten Blochfunktionen $b_{\vec{k}}(\vec{x})$ des ausgelenkten Metallgitters (vgl. Gl. (5.3)) mit den Einelektronenfunktionen $b^o_{\vec{k}}(\vec{x})$ des ungestörten Idealkristalls identifizieren müssen, die wir ja bereits in der nullten Näherung in Gl. (6.19) genauso wie im freien Fermigasmodell in Gl. (8.9) durch ebene Wellen ersetzt haben:

$$b_{\vec{k}}(\vec{x}) \approx b^o_{\vec{k}}(\vec{x}) \approx \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \tag{8.27}$$

Gl. (8.27) verträgt sich exakt mit den Darstellungen (8.10) und (8.11), so daß wir eine in sich konsistente Theorie erhalten.

Wir wollen nun anhand eines charakteristischen Terms aus Gl. (8.20) demonstrieren, welche Schwierigkeiten bei der weiteren Auswertung der Integrale auftreten. Dazu betrachten wir den einfachsten, unter den Näherungen (8.24), (8.25) nichtverschwindenden Spurterm in Gl. (8.20). Dieser lautet:

$$L_1 := \frac{-me^4}{8\pi^7\hbar^2} \int d^3p_3 \; g_{\vec{p}_3} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \; \frac{g_{\vec{p}_1}\, f_{\vec{p}_2}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \cdot e^{i\vec{p}_3\cdot(\vec{z}-\vec{z}')}\, \varphi_\sigma(\vec{z}') \tag{8.28}$$

Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß genau solche Ausdrücke der Art (8.28), die aus dem Zusammentreffen zweier Coulomb-Potentiale entstanden sind und einen Faktor $|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^{-4}$ enthalten, zu grundlegenden Divergenzen in den einzelnen Zusatzsummanden der höheren Näherung führen, wobei die entstehenden Singularitäten aufgrund der einschränkenden Integrationsbedingungen $g_{\vec{p}_1} \cdot f_{\vec{p}_2}$ gerade an der Fermikante liegen und typisch für Metalle sind.

## § 9. Die Divergenz an der Oberfläche der Fermikugel

Es geht nun um die Berechnung der beiden Dreifachintegrale über $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ in Gl. (8.28), genauer gesagt um den Ausdruck

$$K(\vec{p}_3,\mu) := \int d^3p_1 \int d^3p_2 \, \frac{g_{\vec{p}_1} \, f_{\vec{p}_2}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \quad , \tag{9.1}$$

der einen Teil des ersten Spurterms in Gl. (8.20) darstellt. Da wir annehmen, daß der Energieeigenwert $\mu$ negatives Vorzeichen besitzt (vgl. Gl. (8.6)), können wir die für die Durchführung der Integration in Gl. (9.1) konstante und positive Größe

$$b^2 := \vec{p}_3^{\,2} - \mu \quad > \quad 0 \tag{9.2}$$

definieren. Wegen des Faktors $g_{\vec{p}_3}$ in Gl. (8.28) erhalten wir sogar

$$b^2 > \xi^2 \quad , \tag{9.3}$$

wobei $\xi$ die Fermi-Wellenzahl wie in Gl. (8.23) bezeichnet. Mit Hilfe der kugelsymmetrischen Verteilungsfunktionen (8.21), (8.22) wird dann Gl. (9.1) zu

$$K(b) = \int_{|\vec{p}_1| \geq \xi} d^3p_1 \int_{|\vec{p}_2| \leq \xi} d^3p_2 \, \frac{1}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + b^2} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \quad . \tag{9.4}$$

Legen wir das Koordinatensystem derart, daß die ausgezeichnete Achse ($\vec{z}$-Achse) mit der Richtung des Vektors $\vec{p}_2$ zusammenfällt, so ergibt sich nach Ausführung der Winkelintegrationen (wir benützen Hilfsformel (C.1) aus Anhang C):

$$K(b) = (4\pi)^2 \int_0^{\xi} dp_2 \int_{\xi}^{\infty} dp_1 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + b^2} \frac{p_1^2\, p_2^2}{(p_1^2 - p_2^2)^2} \tag{9.5}$$

Durch eine Partialbruchzerlegung kann der Integrand in Gl. (9.5) soweit umgeformt werden, daß sich das Radialintegral über $p_1$ noch vollständig analytisch auswerten läßt. Die benötigten Hilfsformeln und Teilintegrale haben wir im Anhang C unter den Gln. (C.2) bis (C.5) aufgelistet. Das Ergebnis ist:

$$K(b) = -\frac{(4\pi)^2}{b^2} \int_0^{\xi} dp_2 \left\{ \frac{\xi}{2} \frac{p_2^2}{p_2^2 - \xi^2} - \frac{p_2^2}{b^2} \sqrt{b^2 - p_2^2} \left[ \operatorname{arctg}\left( \frac{\xi}{\sqrt{b^2 - p_2^2}} \right) - \frac{\pi}{2} \right] + \left[ \frac{p_2^3}{b^2} - \frac{p_2}{2} \right] \cdot \operatorname{arcth}\left( \frac{\xi}{p_2} \right) \right\} \tag{9.6}$$

Der kritische Term, der jetzt auf direktem Weg eine logarithmische Divergenz an der Fermikante $\xi$ liefert, ist der erste Summand in Gl. (9.6). Die Integration über $p_2$ ergibt nämlich:

$$K(b) = -\frac{(4\pi)^2}{b^2} \frac{\xi}{2} \cdot \left[ p_2 - \frac{\xi}{2} \ln \left| \frac{p_2 + \xi}{p_2 - \xi} \right| \right]_0^{\xi} + \text{unkritische Terme} \tag{9.7}$$

Die Ursache dieser logarithmischen Singularität an der Oberfläche der Fermikugel liegt eindeutig an den beiden Coulombpotentialen (z.B. $W(\vec{x})$ und $W(\vec{y})$ in Gl. (7.39)), die exakt an der Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen aufeinander treffen. Genauer gesagt handelt es sich um den Zusammenstoß des kurzreichweitigen Anteils desjenigen Coulombpotentials, das von den besetzten Zuständen innerhalb der Fermikugel herkommt und in Gl. (7.39) durch $B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y}) \cdot W(\vec{y})$ repräsentiert wird, mit dem langreichweitigen Coulombschwanz $A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x}) \cdot W(\vec{x})$, welcher von den unbesetzten Zuständen oberhalb der Fermikante stammt.

Nun darf man sich aber an dieser Stelle noch nicht entmutigen lassen, denn es ist ja weithin bekannt, daß das langreichweitige Coulombpotential in den meisten Fällen zu Konvergenzschwierigkeiten führt. Ein Beipiel dafür ist etwa die Berechnung der Fouriertransformierten eines Coulombpotentials [14 (§ 24)], wo man sich des künstlichen Hilfsmittels eines konvergenzerzeugenden Faktors bedient. Auch wir wollen hier versuchen, durch die Einführung von Yukawa-Potentialen anstelle der Coulombpotentiale die logarithmischen Divergenzen zu beseitigen und ganz zu Schluß nach Auswertung sämtlicher Integrationen die Abschirmparameter wieder gegen Null zu führen. Wir diskutieren im weiteren also

$$K(b) = \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \int d^3p_1 \int d^3p_2 \, \frac{g_{\vec{p}_1}\, f_{\vec{p}_1}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + b^2} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2 + \alpha^2} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2 + \beta^2} \quad . \tag{9.8}$$

Die Winkelintegrationen in Gl. (9.8) sind auch jetzt noch relativ einfach auszurechnen (siehe Anhang C, Gl. (C.6)), so daß die folgenden Radialintegrale verbleiben:

$$K(b) = \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{4\pi^2}{\beta^2-\alpha^2} \int_0^{\xi} dp_2 \int_{\xi}^{\infty} dp_1 \, \frac{p_1\, p_2}{p_1^2 - p_2^2 + b^2} \ln\left( \frac{((p_1+p_2)^2+\alpha^2)((p_1-p_2)^2+\beta^2)}{((p_1-p_2)^2+\alpha^2)((p_1+p_2)^2+\beta^2)} \right) \tag{9.9}$$

Zur Analyse dieser Integrale substituieren wir

$$\begin{aligned} u &:= p_1 - p_2 \qquad & p_1 &= \tfrac{1}{2}(v+u) \\ &\text{bzw.} & & \\ v &:= p_1 + p_2 \qquad & p_2 &= \tfrac{1}{2}(v-u) \end{aligned} \tag{9.10}$$

In Abb. 7 ist das Integrationsgebiet sowohl bezüglich $p_1$ und $p_2$ als auch bezüglich u und v veranschaulicht und aufgeteilt in die beiden Bereiche I und II.

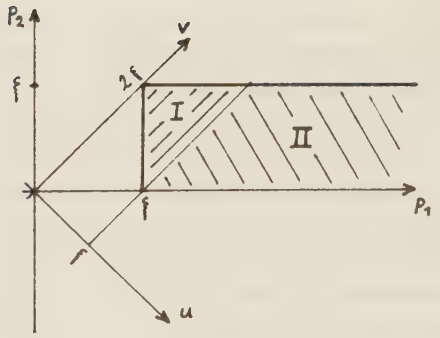



Abb. 7: Integrationsgebiete für Gl. (9.9)

Da das divergente Verhalten in Gl. (9.7) gerade an der Fermikante ξ auftritt, interessieren wir uns im folgenden nur noch für die Berechnung von K(b) im Gebiet I. Durch den Variablen-Wechsel (9.10) erhalten wir dort:

$$K_I(b) = \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{\pi^2}{2}\,\frac{1}{\beta^2-\alpha^2}\int_0^{\xi} du \int_{2\xi-u}^{2\xi+u} dv\,\frac{v^2-u^2}{uv+b^2}\cdot \cdot\left[\ln\left(\frac{u^2+\beta^2}{u^2+\alpha^2}\right)-\ln\left(\frac{v^2+\beta^2}{v^2+\alpha^2}\right)\right] \tag{9.11}$$

Entscheidend für die Divergenz ist der Bereich für u nahe bei 0 und v nahe bei dem Wert 2ξ (vgl. Abb. 7). Deshalb trägt das Integral über den zweiten Summanden in Gl. (9.11) nichts zu dem singulären Verhalten bei, da der Logarithmus

$$\ln\left(\frac{v^2+\beta^2}{v^2+\alpha^2}\right) \qquad \text{für} \qquad v \in [2\xi-u,\ 2\xi+u]$$

immer endlich bleibt. Wir beschränken uns daher auf die Untersuchung des ersten Doppelintegrals in Gl. (9.11):

$$J_I(b) := \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{\pi^2}{2}\,\frac{1}{\beta^2-\alpha^2}\int_0^{\xi} du\,\ln\left(\frac{u^2+\beta^2}{u^2+\alpha^2}\right)\cdot\int_{2\xi-u}^{2\xi+u} dv\,\frac{v^2-u^2}{uv+b^2} \tag{9.12}$$

Die Integration über v ist mit elementaren Methoden aufzulösen (vgl. die Hilfsformeln (C.7),(C.8)) und liefert:

$$J_I(b) = \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{\pi^2}{2}\,\frac{1}{\beta^2-\alpha^2}\int_0^{\xi} du\, \ln\left(\frac{u^2+\beta^2}{u^2+\alpha^2}\right)\cdot \cdot\left\{4\xi - \frac{2b^2}{u} + \frac{b^4-u^4}{u^3}\,\ln\left(\frac{b^2+2\xi u+u^2}{b^2+2\xi u-u^2}\right)\right\} \tag{9.13}$$

Da für die Divergenz nur kleine u von Interesse sind, können wir die Logarithmusfunktionen

$$\ln\left(1+\frac{2\xi u+u^2}{b^2}\right) \quad \text{und} \quad \ln\left(1+\frac{2\xi u-u^2}{b^2}\right)$$

in eine Potenzreihe entwickeln (vgl. Gl. (C.9)), so daß Gl. (9.13) in

$$J_I(b) \approx \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{\pi^2}{2}\,\frac{1}{\beta^2-\alpha^2}\int_0^{\xi} du\, \ln\left(\frac{u^2+\beta^2}{u^2+\alpha^2}\right)\cdot \cdot\left\{\frac{8\xi^2}{b^2}\,u - \frac{16\xi^3}{b^4}\,u^2 + \left(\frac{32\xi^4}{b^6} - \frac{4}{3b^2}\right)u^3 - + \ldots\right\} \tag{9.14}$$

übergeht. Die u-Integration läßt sich nun ausführen (man verwende die Formeln (C.11) bis (C.13) aus Anhang C oder die Integraltafel [42]) und ergibt mit Hilfe einer weiteren Entwicklung von Logarithmus- und Arcustangens-Funktionen (vgl. Gln. (C.9),(C.10)) und unter Verwendung der Grenzwertformel

$$\lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \frac{\beta^n-\alpha^n}{\beta^2-\alpha^2} = 0 \qquad \text{falls} \quad n > 2 \tag{9.15}$$

den Ausdruck:

$$J_I(b) \approx \frac{2\pi^2\xi^2}{b^2} \lim_{\substack{\alpha\to 0\\ \beta\to 0}} \left\{\frac{\alpha^2\ln(\alpha^2)-\beta^2\ln(\beta^2)}{\beta^2-\alpha^2}\right\} + \text{const.} \tag{9.16}$$

Wir erkennen jetzt unmittelbar, daß wir genau <u>einen</u> Grenzübergang in Gl. (9.16) noch ohne Probleme ausführen können, z.B. den Grenzübergang $\beta \to 0$, so daß wir

$$J_I(b) \approx -\frac{2\pi^2\xi^2}{b^2} \lim_{\alpha\to 0} \{\ln(\alpha^2)\} + \text{const.} \qquad (9.17)$$

erhalten, der zweite Grenzübergang dann aber eindeutig eine logarithmische Singularität liefert.

Ein derart singuläres Verhalten liegt natürlich nicht nur im ersten Spurterm von Gl. (8.20) vor, für den wir es hier explizit nachgewiesen haben, sondern auch in den restlichen drei Spurtermen, in denen jeweils ein Faktor $|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^{-4}$ vorkommt. Dort ist die Divergenz allerdings schwieriger zu beweisen, weil die Integrationen über $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ aufgrund der Kopplung mit den ebenen Wellen $\exp[i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}]$ nicht so schön abgetrennt und so weit analytisch durchgeführt werden können wie im ersten Spurterm aus Gl. (8.20). Die verbleibenden vier Austauschterme in Gl. (8.20) (das sind die Terme mit dem Faktor $|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^{-2}\cdot$ $\cdot\,|\vec{p}_2-\vec{p}_3|^{-2}$) sind von einer ähnlichen Struktur wie die Integrale, die in den Lehrbüchern bei der Berechnung der Korrelationsenergie auftreten [z.B. 14 (§ 28) oder 33 (Chap. 5)] und führen daher zu keinerlei Konvergenzproblemen.
Als Ergebnis unserer Untersuchungen wollen wir also festhalten, daß eine logarithmische Divergenz an der Fermikante $\xi$ gerade in dem Fall auftritt, in dem an der Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen zwei Coulomb-Potentiale aufeinander stoßen, und daß die Singularität dann vermieden wird, wenn wir mindestens eines der beteiligten Coulomb-Potentiale in Form eines Yukawa-Potentials abschirmen können.

Die Situation, daß besetzte und unbesetzte Zustände direkt aneinander angrenzen, ist typisch für die Bandstruktur von Metallen. In Halbleitern nämlich ist das vollbesetzte Valenzband durch eine Bandlücke von den energetisch höher liegenden freien Zuständen getrennt, so daß bei einem Halbleiter die geschilderte Art von logarithmischer Singularität nicht auftreten würde.

Dieses Phänomen einer Divergenz an der Fermikante in Metallen ist nicht neu. Bereits HEISENBERG [43] hatte erkannt, "daß durch die große Reichweite der Coulomb-Kräfte die an der Oberfläche der Impulskugel liegenden Elektronen irgendwie anders geordnet werden können; dabei dürfte es sich" - so HEISENBERG - "nur um eine sehr dünne Oberflächenschicht handeln, da das Integral ... nur sehr schwach, nämlich logarithmisch, divergiert" (HEISENBERG [43], S. 189). Allerdings ist diese Vermutung von HEISENBERG auf ganz anderem Weg, verglichen mit unserer Theorie, zustande gekommen, nämlich bei der Diskussion der Supraleitung im Verlauf einer störungstheoretischen Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Wenige Jahre später konnte MACKE [44] die Ergebnisse von HEISENBERG [43] weitgehend bestätigen und gleichzeitig mit viel physikalischer Intuition ein Verfahren angeben, mit welchem sich die logarithmischen Divergenzen in der Störungsrechnung beseitigen ließen. Weitaus bekannter in der Literatur ist aber die Vorgehensweise von GELL-MANN und BRUECKNER [45], die im Zusammenhang mit der Berechnung der Korrelationsenergie von Elektronen in Metallen das Verfahren von MACKE etwas abgeändert und perfektioniert haben. Die Übertragung der Betrachtungen von GELL-MANN und BRUECKNER auf unsere Theorie bildet den Inhalt des nächsten Kapitels.

# V. ABSCHIRMUNGSTHEORIE

"Die logarithmische Divergenz ... ist eine Folge davon, daß längs der Oberfläche der Fermi-Kugel besetzte und unbesetzte Zustände nahezu gleicher Energie miteinander entartet sind. Wir werden deshalb versuchen, in den höheren Näherungen wenigstens diejenigen Terme zu berücksichtigen, deren Zustände mindestens ebenfalls längs einer Fläche divergieren, und sie vor der letzten Integration geeignet analytisch zusammenzufassen suchen." (MACKE [44], S. 199)
So charakterisiert MACKE die Ursache der Singularitäten an der Fermikante und die grundlegende Idee, um die Divergenzen in der HEISENBERG'schen Störungsrechnung zum Verschwinden zu bringen. Die Verwirklichung dieser Idee als Ausdruck einer Verbesserung der in § 5 berechneten Greenfunktion diskutieren wir im ersten Teilabschnitt dieses Kapitels.
Der zweite Teil beschäftigt sich dann mit der Frage, inwieweit die veränderte Greenfunktion eine Abschirmung der beiden aufeinandertreffenden Coulombpotentiale mit sich bringt. Es wird sich zeigen, daß die neue Greenfunktion physikalisch gerade eine Polarisation der Umgebung jedes Elektrons bewirkt, indem nämlich die Wahrscheinlichkeit nachläßt, in unmittelbarer Nähe ein zweites zu finden. Die Polarisation wiederum verändert die Reichweite des Abstoßungspotentials und führt es in guter Näherung in ein Yukawa-Potential über.

## § 10. VERBESSERUNG DER GREENFUNKTION

Wir repetieren zunächst die wichtigsten Gedankengänge, die wir bisher zur Ableitung unserer höheren NTD-Näherung angestellt haben. Die Ausgangsgleichung der höheren NTD-Approximation war Gl. (7.4):

$$B^{0,0}_{0,0}\, h^{0,0} + B^{0,0}_{0,1}\, h^{0,1} + B^{0,0}_{1,0}\, h^{1,0} = \omega\, h^{0,0} \qquad (10.1)$$

Mit Hilfe der in § 5 berechneten Greenfunktion $g_o^{1+1,1+o}$ hatten wir dann die Dreiteilchenwellenfunktionen $h^{o,1}$ und $h^{1,o}$ aus Gl. (10.1) näherungsweise eliminiert:

$$h^{1,o} \approx - G_o^{1,o} B^{1,o}_{o,o} h^{o,o} \tag{10.2}$$

$$h^{o,1} \approx - G_o^{o,1} B^{o,1}_{o,o} h^{o,o} \tag{10.3}$$

Diese Eliminationsprozedur funktionierte deshalb, weil wir zusätzlich zu Gl. (10.1) noch zwei andere Integralgleichungen, die zum selben Eigenwert $\omega$ gehörten, zur Verfügung hatten:

$$[B^{1,o}_{1,o} - \omega \cdot 1]\, h^{1,o} = - B^{1,o}_{o,o} h^{o,o} \tag{10.4}$$

$$[B^{o,1}_{o,1} - \omega \cdot 1]\, h^{o,1} = - B^{o,1}_{o,o} h^{o,o} \tag{10.5}$$

Wir vernachlässigten dort in den Matrixelementen $B^{1,o}_{1,o}$ und $B^{o,1}_{o,1}$ (vgl. Gln. (7.14), (7.15)) alle Zweiteilchenwechselwirkungsausdrücke aus $\mathfrak{B}$ (vgl. § 3) und konnten dann - so war die Greenfunktion in § 5 konstruiert - die Operatoren auf der linken Seite der Gln. (10.4), (10.5) durch Multiplikation mit den geeigneten Greenfunktionsmatrixelementen $G_o^{1,o}$ bzw. $G_o^{o,1}$ invertieren. Genau dieses Inversionsverfahren, also das Entstehen der Gln. (10.2), (10.3), ist es, welches wir in den folgenden Betrachtungen verbessern wollen.

Die Diskussion in § 7 hatte gezeigt, daß der Referenzsystemausdruck $B^{o,o}_{o,1} h^{o,1}$ in Gl. (10.1) genau einen Zusatzterm zu dem Operator $B^{o,o}_{o,o} h^{o,o}$ der nullten Näherung lieferte, nämlich gerade den ersten Zusatzsummanden in Gl. (7.32) bzw. (7.39). Durch die Vernachlässigung des Differenzpotentials $V_D$, die wir in den Gln. (8.24), (8.25) vornahmen, verschwand dann dieses Zusatzglied aus der Gleichung der höheren Näherung, und es verblieben nur die 16 Zusatzterme des H-Systems, die aus dem Summanden $B^{o,o}_{1,o} h^{1,o}$ stammten (vgl. Abb. 6 in § 7) und jeweils die Vielfachheit 2 besaßen. Wir beschränken uns daher im weiteren ausschließlich auf die verbesserte Inversion der

H-Systemgleichung (10.4), oder anders ausgedrückt, auf eine verbesserte Ersetzung der Dreiteilchenwellenfunktion $h^{1,o}$ in der Art von Gl. (10.2). In Übereinstimmung mit den Näherungen (8.24), (8.25) werden wir also den Term $B^{o,o}_{o,1}\, h^{o,1}$ in Gl. (10.1) für das folgende nicht beachten.

Wenden wir uns nun der Verbesserung des Teilinversionsverfahrens zu. In Gl. (4.16) hatten wir eine spezielle Aufteilung unseres Funktionaloperators $\mathbb{B}$ in der Form

$$\mathbb{B} = \mathbb{B}_o + \mathbb{B}_{Rest} \tag{10.6}$$

vorgenommen, wobei sich $\mathbb{B}_o$ im wesentlichen aus den Einteilchenanteilen von $\mathbf{H}_H^{(o)}$ und $\mathbf{H}_R^{(o)}$ zusammensetzte (vgl. Gl. (5.2)). Wir werden diese Aufteilung jetzt ein klein wenig abändern und zusätzlich zu den Einteilchenbeiträgen in $\mathbb{B}_o$ noch einen Zweiteilchenterm Z aus dem Hamiltonoperator $\mathbf{H}_H^{(o)}$ herausziehen und für eine Inversion bereitstellen:

$$\mathbb{B} = \mathbb{B}_o + Z + \mathbb{B}'_{Rest} \tag{10.7}$$

Die abgebrochene Eigenwertgleichung analog zu Gl. (4.17) bekommt dann für den Fall des Einzentrenproblems (d.h. J=1, J'=0) im Rahmen der höheren NTD-Näherung (d.h. M=M'=1) die Gestalt:

$$\begin{aligned} &\mathbb{P}^{1+1,1+o}(\mathbb{B}_o - \omega\cdot 1)\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,|\Phi_{HR}\rangle + \mathbb{P}^{1+1,1+o}\, Z\, \mathbb{P}^{1+1,1+o}|\Phi_{HR}\rangle \\ &\quad = -\,\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,\mathbb{B}'_{Rest}\,\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,|\Phi_{HR}\rangle \end{aligned} \tag{10.8}$$

Das Problem besteht nun darin, denjenigen Greenoperator $\mathcal{G}^{1+1,1+o}$ zu finden, der die gesamte linke Seite in Gl. (10.8) invertiert. Diese Greenfunktion können wir beispielsweise dadurch bekommen, daß wir Gl.(10.8) von links her mit der in Gl. (4.18) definierten und in § 5 berechneten Einteilchengreenfunktion $\mathcal{G}_o^{1+1,1+o}$ durchmultiplizieren, so daß wir

$$\begin{aligned} &\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,|\Phi_{HR}\rangle + \mathcal{G}_o^{1+1,1+o}\,\mathbb{P}^{1+1,1+o}\, Z\, \mathbb{P}^{1+1,1+o}\,|\Phi_{HR}\rangle \\ &\quad = -\,\mathcal{G}_o^{1+1,1+o}\,\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,\mathbb{B}'_{Rest}\,\mathbb{P}^{1+1,1+o}\,|\Phi_{HR}\rangle \end{aligned} \tag{10.9}$$

erhalten. Da wir uns im weiteren nur für die Wellenfunktion $h^{1,o}$ bzw. deren Substitution in Gl. (10.1) interessieren, projizieren wir jetzt in Gl. (10.9) von links mit dem Basiszustand $\langle\Phi^{1+1,o+o}|$. Wenn wir dabei in Analogie zu Gl. (10.4) auf der rechten Seite von Gl. (10.9) nur die Verknüpfungen mit der Einteilchenwellenfunktion $h^{o,o}$ berücksichtigen und höhere Korrelationen vernachlässigen, so ergibt sich:

$$h^{1,o} + G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, h^{1,o} \approx - G_o^{1,o}\, B^{1,o}_{o,o}\, h^{o,o} \tag{10.10}$$

mit

$$Z^{1,o}_{1,o} := \frac{1}{2!} \langle\Phi^{1+1,o+o}|Z|\Phi^{1+1,o+o}\rangle \tag{10.11}$$

Formal können wir jetzt die Dreiteilchenwellenfunktion $h^{1,o}$ durch Bildung der Resolvente ausdrücken:

$$h^{1,o} \approx - [1 + G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}]^{-1}\, G_o^{1,o}\, B^{1,o}_{o,o}\, h^{o,o} \tag{10.12}$$

Die Berechnung eines solchen inversen Integraloperators geschieht wie üblich durch eine Potenzreihenentwicklung [46 (Chap. 4)], so daß wir schließlich die Darstellung

$$h^{1,o} \approx - G^{1,o}\, B^{1,o}_{o,o}\, h^{o,o} \tag{10.13}$$

mit der neuen Greenfunktion

$$G^{1,o} := G_o^{1,o} - G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o} + G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o} - + \ldots \tag{10.14}$$

erhalten.

Vergleichen wir die Gln. (10.2) und (10.13) miteinander, so zeigt sich unmittelbar, daß uns die Inversion des Zweiteilchenoperators Z, d.h. die Verbesserung der Einteilchengreenfunktion $G_o^{1,o}$ zu $G^{1,o}$ gemäß Gl. (10.14), natürlich auch eine verbesserte Ersetzung der Dreiteilchenwellenfunktion $h^{1,o}$ in die Gl. (10.1) der höheren Näherung liefert.

Desweiteren erkennen wir jetzt eindeutig die Analogie zu den Arbeiten von HEISENBERG [43], MACKE [44] und GELL-MANN/BRUECKNER [45], die ja genau eine solche Zweikörperwechselwirkung, nämlich die gewöhnliche Elektron-Elektron-Coulombwechselwirkung für eine störungstheoretische Berechnung der Korrelationsenergie im Elektronengas herangezogen haben. In Gl. (10.14) steht nämlich gerade die störungsentwickelte Darstellung derjenigen Greenfunktion, die zusätzlich zu den Einteilchenanteilen in $\mathbb{B}_o$ auch unseren Zweiteilchenoperator Z invertiert.

Um die Greenfunktion $G^{1,o}$ explizit angeben zu können, müssen wir uns natürlich auf eine konkrete Wahl für Z festlegen. In § 7 hatten wir für die Teilinversion von Gl. (7.12) sämtliche Zweiteilchenterme, die zu dem Matrixelement $B^{1,o}_{1,o}$ beitragen, vernachlässigt. Gemäß Gl. (7.14) handelte es sich dabei genau um die Terme $H_3$, $H_5$ und $H_6$ aus dem Hamiltonoperator $\mathbb{H}_H^{(o)}$ (vgl. § 3). Natürlich werden wir jetzt für unser Inversionsverfahren einen dieser drei Operatoren benützen. Um zu entscheiden, welchen der zur Auswahl stehenden Zweiteilchenterme wir wählen sollen, orientieren wir uns wieder an der Arbeit von GELL-MANN und BRUECKNER [45]. Diese haben gezeigt, daß die Hauptbeiträge zur Korrelationsenergie gerade von den Feynman-Graphen der in Abb. 8 dargestellten Form herkommen (vgl. auch [34] Chap. 4).

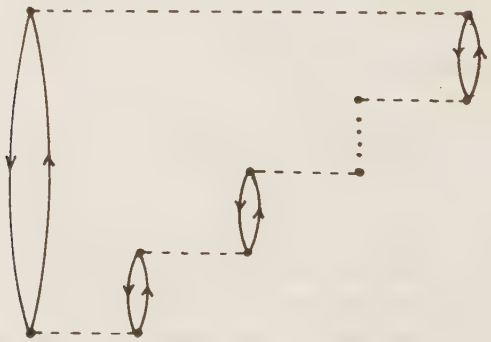
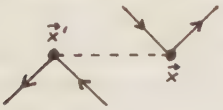


Abb. 8 : Ring-Diagramme zur Berechnung einer effektiven Wechselwirkung in der GELL-MANN/BRUECKNER-Theorie

Der Grund dafür ist der, daß unter sämtlichen Feynman-Diagrammen, die zur Störungstheorie n-ter Ordnung beitragen, genau die Diagramme der obigen Gestalt die am höchsten divergenten Integrale liefern. Die Absicht von GELL-MANN und BRUECKNER bestand dann darin, vor Ausführung der Integrationen erst einmal die singulärsten Diagramme aus jeder Ordnung aufzusummieren mit der Hoffnung, danach ein endliches Resultat zu erhalten. Wir verfolgen im Prinzip dasselbe Ziel und wählen deshalb für die Berechnung unserer verbesserten Greenfunktion in Gl. (10.14) denjenigen Zweiteilchenoperator Z, der durch sukzessive Aneinanderreihung der zugehörigen Graphen gerade die Feynman-Diagramme der in Abb. 8 dargestellten Form liefert. Diese Forderung wird genau von dem Term $H_5$ aus Gl. (3.27) erfüllt, den wir in § 3 als Streuung eines Elektron-Loch-Paares interpretiert und durch den Feynman-Graph




repräsentiert haben:

$$Z \equiv w_s^+(\vec{y})S_1(\vec{y},\vec{x})\,S_o(\vec{x},\vec{y}')v_s^+(\vec{y}')\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,v_{s'}(\vec{y}'')S_o(\vec{y}'',\vec{x}')\,S_1(\vec{x}',\vec{y}''')w_{s'}(\vec{y}''') \tag{10.15}$$

Die Berechnung des in Gl. (10.11) definierten und für die Greenfunktion in Gl. (10.14) benötigten Matrixelements $Z^{1,o}_{1,o}$ ist nun elementar durchführbar und ergibt in ausgeschriebener Form:

$$Z^{1,o}_{1,o}\begin{pmatrix}\vec{z}_1\,\vec{z}_2\,\vec{z}_1' \\ \sigma_1\,\sigma_2\,\sigma_1'\end{pmatrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\,\vec{x}_2\,\vec{x}_1' \\ s_1\,s_2\,s_1'\end{matrix}\Bigg) \tag{10.16}$$

$$= \frac{1}{2}\,S_1(\vec{z}_2,\vec{x}_2)S_1(\vec{z}_1,\vec{x})S_o^*(\vec{z}_1',\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,S_1(\vec{x}',\vec{x}_1)S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1')\delta_{\sigma_2 s_2}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'}\,\delta_{s_1 s_1'}$$

$$- \frac{1}{2}\,S_1(\vec{z}_1,\vec{x}_2)S_1(\vec{z}_2,\vec{x})S_o^*(\vec{z}_1',\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,S_1(\vec{x}',\vec{x}_1)S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1')\delta_{\sigma_1 s_2}\,\delta_{\sigma_2\sigma_1'}\,\delta_{s_1 s_1'}$$

$$- \frac{1}{2}\,S_1(\vec{z}_2,\vec{x}_1)S_1(\vec{z}_1,\vec{x})S_o^*(\vec{z}_1',\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,S_1(\vec{x}',\vec{x}_2)S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1')\delta_{\sigma_2 s_1}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'}\,\delta_{s_2 s_1'}$$

$$+ \frac{1}{2}\,S_1(\vec{z}_1,\vec{x}_1)S_1(\vec{z}_2,\vec{x})S_o^*(\vec{z}_1',\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,S_1(\vec{x}',\vec{x}_2)S_o^*(\vec{x}',\vec{x}_1')\delta_{\sigma_1 s_1}\,\delta_{\sigma_2\sigma_1'}\,\delta_{s_2 s_1'}$$

Für eine Zusammenfassung der einzelnen Summanden aus Gl. (10.16) muß man beachten, welche und vor allem wieviele Integraloperatoren von links oder von rechts an das Matrixelement anschließen. Je nach dem kann man nämlich durch Umbenennung und Vertauschung der Variablen in Gl. (10.16) eine kompaktere Darstellung für $z^{1,o}_{1,o}$ und die in Gl. (10.14) damit verbundenen Operatoren erreichen. Beispielsweise erhält man für den primitivsten Term in Gl. (10.14) den Ausdruck:

$$G_o^{1,o}\, z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o} =$$

$$= 2\, G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1';\vec{x},\vec{x}_2,\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,G_o^{1,o}(\vec{x}',\vec{x}_2,\vec{x}';\vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\,\delta_{s_2\sigma_2}\,\delta_{s_1 s_1'}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'} \tag{10.17}$$

In diesem Fall kann man also alle vier Summanden in Gl. (10.16) durch geschickte Variablen-Manipulationen zu einem einzigen Term zusammenfassen. Die Projektoren $S_o$ und $S_1$, die in Gl. (10.16) noch so zahlreich auftreten, sind von den beiden Greenfunktionen $G_o^{1,o}$ auf der linken und der rechten Seite des Matrixelements $z^{1,o}_{1,o}$ vollständig absorbiert worden. Das liegt genau an der Invarianzeigenschaft der Greenfunktion $G_o^{\nu,\nu'}$ unter den Operatoren $S_o$, $S_1$, die wir in Anhang A bewiesen haben. Nicht mehr ganz so einfach verhält es sich beim nächsten Summanden in Gl. (10.14). Dort ergeben sich nämlich zwei prinzipiell verschiedene Terme, die sich durch keinerlei Variablen-Umbenennungen oder -Vertauschungen weiter zusammenfassen lassen, ein sogenannter Spur- und ein Austauschterm:

$$\begin{aligned}
&G_o^{1,o}\, z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o}\, z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o} \\
&= 4\, G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1';\vec{x},\vec{x}_2,\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,G_o^{1,o}(\vec{x}',\vec{x}_2,\vec{x}';\vec{y},\vec{x}_2,\vec{y})\cdot \\
&\quad\cdot\frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\,G_o^{1,o}(\vec{y}',\vec{x}_2,\vec{y}';\vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\,\delta_{s_2\sigma_2}\,\delta_{s_1 s_1'}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'} \\
&- 2\, G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1';\vec{x},\vec{x}_2,\vec{x})\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,G_o^{1,o}(\vec{x}_2,\vec{x}',\vec{x}';\vec{y},\vec{x}_2,\vec{y})\cdot \\
&\quad\cdot\frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|}\,G_o^{1,o}(\vec{y}',\vec{x}_2,\vec{y}';\vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\,\delta_{s_2\sigma_2}\,\delta_{s_1 s_1'}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'}
\end{aligned} \tag{10.18}$$

Im nächsten Schritt, also in dem Summanden

$$G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o}\, Z^{1,o}_{1,o}\, G_o^{1,o} \quad ,$$

bekommt man dann bereits drei Austauschterme, jeder mit der Vielfachheit 4 versehen, und einen Spurterm mit der Vielfachheit 8. Man erkennt die Spurterme im wesentlichen an zwei Merkmalen: Das eine ist der eben erwähnte Vorfaktor, der beim Spurterm immer doppelt so groß wie bei den Austauschtermen ist, was daher rührt, daß in dem Matrixelement $Z^{1,o}_{1,o}$ bei der Spurbildung andere Spin-Kroneckersymbole als in den Austauschtermen entstehen und stets eine Summation über Spinindizes mehr als beim Austauschterm ausgeführt werden kann. Das zweite Charakteristikum ist eindeutiger und wird leicht erkennbar, wenn wir für die Greenfunktion $G_o^{1,o}$ ihre Darstellung gemäß Gl. (7.28) einsetzen. Es zeigt sich dann unmittelbar, daß immer nur bei einem der entstehenden Summanden ein Faktor der Form

$$A_{\vec{p}_2}(\vec{z}_2,\vec{x}_2)\, A_{\vec{q}_2}(\vec{x}_2,\vec{y}_2) = A_{\vec{p}_2}(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\,\delta(\vec{p}_2-\vec{q}_2) \tag{10.19}$$

wie in Gl. (10.17), wo zwei Greenfunktionsmatrixelemente beteiligt sind, oder der Form

$$A_{\vec{p}_2}(\vec{z}_2,\vec{x}_2)\, A_{\vec{q}_2}(\vec{x}_2,\tilde{\vec{x}}_2)\, A_{\vec{r}_2}(\tilde{\vec{x}}_2,\vec{y}_2) = A_{\vec{p}_2}(\vec{z}_2,\vec{y}_2)\,\delta(\vec{p}_2-\vec{q}_2)\,\delta(\vec{q}_2-\vec{r}_2) \tag{10.20}$$

wie in Gl. (10.18), wo die Greenfunktion $G_o^{1,o}$ dreimal vorkommt, abgespalten werden kann. Das ist genau das Hauptkennzeichen der Spurterme.

Natürlich sind auch in der Störungsrechnung von MACKE [44] und GELL-MANN/BRUECKNER [45] derartige Spur- und Austauschterme entstanden. In der dort verwendeten Sprache der Feynman-Graphen lassen sich die Spurterme genau dadurch charakterisieren, daß es sich erstens nur um Ringdiagramme handelt, und zweitens nur um solche Ringdiagramme, die längs jeder Wechselwirkungslinie denselben Impuls weitergeben (vgl. Abb. 8). Gerade diese überall identischen Impulsüberträge sind es aber, die sich als Konsequenz der Coulombwechselwirkung im Fourierraum aufschaukeln

und mit wachsender Ordnung in der Störungstheorie immer höhere, ja überhaupt die höchsten Divergenzen liefern. Das ist der Grund dafür, weshalb sowohl MACKE als auch GELL-MANN und BRUECKNER bei der Berechnung der Korrelationsenergie nur solche Spurterme berücksichtigt haben. In der Literatur wird diese Näherung auch häufig unter dem Namen "random phase approximation" (RPA) geführt ([34] (S. 156) oder [47] (S. 56)).

Die Vorgehensweise von GELL-MANN und BRUECKNER legt es nahe, daß wir uns im folgenden ebenfalls auf eine RPA beschränken und alle Austauschterme, die in der verbesserten Greenfunktion $G^{1,o}$ auftreten, vernachlässigen, weil der Grad der darin enthaltenen Singularitäten immer um mindestens eine Stufe niedriger ist als in den zugehörigen Spurtermen der entsprechenden Ordnung. Mit dieser Näherung tritt dann anstelle von Gl. (7.18) ein etwas länglicherer Ausdruck für die Substitution der Dreiteilchenwellenfunktion $h^{1,o}$ aus Gl. (10.13) in die Ausgangsgleichung (10.1) unserer höheren NTD-Approximation:

$$
\begin{aligned}
& B^{o,o}_{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z} \\ \sigma\end{matrix} ; \begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) h^{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) \qquad (10.21) \\
& = - B^{o,o}_{1,o}\left(\begin{matrix}\vec{z} \\ \sigma\end{matrix} ; \begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) \cdot \Big\{ 2^0 G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1' ; \vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\delta_{s_1\sigma_1}\delta_{s_2\sigma_2}\delta_{s_1'\sigma_1'} \\
& - 2^1 \cdot G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1' ; \vec{x},\vec{x}_2,\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} G_o^{1,o}(\vec{x},\vec{x}_2,\vec{x}' ; \vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\delta_{s_2\sigma_2}\delta_{s_1 s_1'}\delta_{\sigma_1\sigma_1'} \\
& + 2^2 \cdot G_o^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{z}_1' ; \vec{x},\vec{x}_2,\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} G_o^{1,o}(\vec{x}',\vec{x}_2,\vec{x}' ; \vec{y},\vec{x}_2,\vec{y}) \frac{e^2}{|\vec{y}-\vec{y}'|} \cdot \\
& \cdot G_o^{1,o}(\vec{y}',\vec{x}_2,\vec{y}' ; \vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_1')\delta_{s_2\sigma_2}\delta_{s_1 s_1'}\delta_{\sigma_1\sigma_1'} - + \ldots \Big\} \cdot \\
& \cdot B^{1,o}_{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{y}_1 & \vec{y}_2 & \vec{y}_1' \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_1'\end{matrix} ; \begin{matrix}\vec{z}' \\ \rho\end{matrix}\right) h^{o,o}\left(\begin{matrix}\vec{z}' \\ \rho\end{matrix}\right)
\end{aligned}
$$

Eine Transformation der Coulombpotentiale in den $\vec{k}$-Raum und die Darstellung sämtlicher in Gl. (10.21) vorkommender Integraloperatoren im Elektronengasmodell aus § 8 einschließlich der Vernachlässigung (8.25) des Differenzpotentials ergeben die folgende Produktform der Zusatzglieder des H-Systems in der höheren NTD-Näherung:

$$B^{0,0}_{1,0}\left(\begin{matrix}\vec{z} \\ \sigma\end{matrix};\ \begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) h^{1,0}\left(\begin{matrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_1' \\ s_1 & s_2 & s_1'\end{matrix}\right) \tag{10.22}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{e^4}{(2\pi^2)^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \frac{q_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} q_{\vec{p}_3}}{\varepsilon_{\vec{p}_1} - \varepsilon_{\vec{p}_2} + \varepsilon_{\vec{p}_3} - \lambda}\left[e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} - q_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}\, e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}}\right]$$

$$\cdot \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2}\left\{1 - f(\vec{p}_1-\vec{p}_2) + f^2(\vec{p}_1-\vec{p}_2) - + \ldots\right\}\delta_{\sigma\sigma_2}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'}\cdot$$

$$\cdot\left[\frac{\left\{e^{-i\vec{p}_1\cdot\vec{z}'} - e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\right\}\delta_{\sigma_1\sigma}\,\delta_{\sigma_2\sigma_1'}}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{\left\{e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} - e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'}\right\}\delta_{\sigma_2\sigma}\,\delta_{\sigma_1\sigma_1'}}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2}\right]\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}')$$

mit

$$f(\vec{p}_1-\vec{p}_2) := 2\frac{e^2}{2\pi^2}\frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2}\int d^3q\,\frac{q_{\vec{q}}\, f_{\vec{q}-\vec{p}_1+\vec{p}_2}}{\varepsilon_{\vec{p}_3} + \varepsilon_{\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{p}_1+\vec{p}_2} - \lambda} \tag{10.23}$$

Durch Ausmultiplizieren und Auswerten aller Spinsummationen in Gl. (10.22) bekommen wir exakt die 8 Zusatzterme des H-Systems aus Gl. (8.20), bis auf den Unterschied, daß jeder einzelne Summand jetzt mit dem Faktor

$$\{1 - f + f^2 - f^3 + - \ldots\} \tag{10.24}$$

multipliziert werden muß, wobei die Funktion

$$f \equiv f(\vec{p}_1 - \vec{p}_2,\ \vec{p}_3,\ \lambda) \tag{10.25}$$

in Gl. (10.23) definiert wurde. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß die Aufsummation der geometrischen Reihe aus Gl. (10.24) zu konvergenten Integralen führt und dadurch eine Art dielektrische Funktion definiert, die genau eines der beiden an der Fermikante zusammenstoßenden Coulombpotentiale abschirmt.

## § 11. Die dynamische dielektrische Funktion

Wir werden nun die Auswirkungen der verbesserten Greenfunktion (10.14) auf unsere Elektronengasdarstellung des Einzentrenproblems in der höheren NTD-Näherung im Detail studieren. Dabei wollen wir versuchen, die wesentlichen Züge dessen, was man üblicherweise als "Abschirmung" bezeichnet, genau zu erfassen.

Vergleichen wir die Zusatzterme der höheren Näherung in Gl. (8.20) mit der verbesserten Ersetzung des H-Systemanteils aus Gl. (10.22), so zeigt sich offensichtlich, daß sowohl das Potential des eingelagerten Wasserstoffprotons als auch das Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht von der Form eines reinen Coulombpotentials sind, dessen Fourierkomponente die Gestalt

$$V(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) = \frac{4\pi e^2}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2} \tag{11.1}$$

besitzt (vgl. Gl. (8.12)), sondern durch ein sogenanntes "effektives Potential" mit der Fourierkomponente

$$V_{eff}(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) = \{1 - f(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) + f^2(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) - + \ldots\} \cdot V(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \tag{11.2}$$

gegeben sind. Nun bringt allerdings die Aufsummation der geometrischen Reihe in Gl. (11.2)

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \, [f(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)]^n = \frac{1}{1 + f(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)} \tag{11.3}$$

unter Umständen gewisse Schwierigkeiten mit sich, weil die Reihe - wie man aus der Definition von $f(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)$ in Gl. (10.23) unmittelbar entnehmen kann - nur für große Werte von $|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|$ konvergiert. Wir orientieren uns aber auch in diesem Fall wieder an der Arbeit von GELL-MANN und BRUECKNER (vgl. den Hinweis in [45] auf S. 367) und stützen uns auf die Annahme, daß wir den Grenzwert (11.3) in den (divergenten) Bereich kleiner Werte von

$|\vec{p}_1-\vec{p}_2|$ analytisch fortsetzen dürfen. Definieren wir dann zur Abkürzung der Schreibweise

$$\vec{\ell} := \vec{p}_1 - \vec{p}_2 \quad , \tag{11.4}$$

so erhalten wir also aus Gl. (11.2):

$$V_{\text{eff}}(\vec{\ell}) = \frac{1}{1 + f(\vec{\ell})}\, V(\vec{\ell}) \qquad \underline{\text{für alle}}\ \vec{\ell} \tag{11.5}$$

Diese Gleichung können wir natürlich auch in der Form

$$V_{\text{eff}}(\vec{\ell}) = \frac{V(\vec{\ell})}{\kappa(\vec{\ell})} \tag{11.6}$$

mit

$$\kappa(\vec{\ell}) := 1 + f(\vec{\ell}) \tag{11.7}$$

schreiben. Der Vergleich mit der störungstheoretischen Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Literatur ([39] Chap. 2) oder mit der Abschirmungstheorie von Fremdatomen in Festkörpern ([48] Kap. 5) zeigt dann unmittelbar, daß $\kappa(\vec{\ell})$ genau die Rolle einer dielektrischen Funktion spielt, die das nackte und unendlich weit reichende Coulombpotential $V(\vec{\ell})$ aus Gl. (11.1) abschirmt. Da die Funktion f aus Gl. (10.23) und damit natürlich auch die eben definierte Funktion $\kappa$ u.a. vom Energieeigenwertparameter $\lambda$ (Def. vgl. Gl. (7.38)) abhängen, haben wir für $\kappa$ die Bezeichnung "<u>dynamische</u> dielektrische Funktion" gewählt in Analogie zu den "dynamischen Potentialen", wie wir sie in § 7 im Zusammenhang mit den Zusatztermen in der Gleichung der höheren NTD-Approximation eingeführt haben.

Um die dielektrische Funktion $\kappa$ explizit angeben zu können, bedarf es der Berechnung der in Gl. (10.23) definierten Funktion

$$f(\vec{\ell}) = \frac{e^2}{\pi^2}\,\frac{1}{\vec{\ell}^2} \int d^3q\, \frac{g_{\vec{q}}\, f_{\vec{q}-\vec{\ell}}}{\varepsilon_{\vec{p}_3} + \varepsilon_{\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{\ell}} - \lambda} \tag{11.8}$$

Ersetzen wir die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\vec{k}}$ in Gl. (11.8) durch die

Energien (8.2) aus der Elektronengasnäherung, so erhalten wir mit den Definitionen (8.4) und (9.2):

$$f(\vec{\ell}) = \frac{2me^2}{\hbar^2\pi^2}\,\frac{1}{\vec{\ell}^2}\int d^3q\,\frac{g_{\vec{q}}\,f_{\vec{q}-\vec{\ell}}}{\vec{q}^2-(\vec{q}-\vec{\ell})^2+b^2} \tag{11.9}$$

Um der einschränkenden Integrationsbedingung $g_{\vec{q}}\cdot f_{\vec{q}-\vec{\ell}}$ in Gl. (11.9) gerecht zu werden, ist es notwendig, für die Auflösung des Dreifachintegrals zwei Fälle zu unterscheiden. Je nach dem nämlich, ob die Fermikugel mit dem Ortsvektor $\vec{q}-\vec{\ell}$ und die Komplementkugel am Ort $\vec{q}$ disjunkt zueinander sind oder einen Überlappbereich besitzen, müssen die Winkelintegrationen innerhalb unterschiedlicher Grenzen durchgeführt werden. Die Trennstelle für diese Fallunterscheidung wird genau von dem Wert $|\vec{\ell}|=2\xi$, also dem doppelten Radius der Fermikugel bestimmt (vgl. Gl. (8.23)). Daher wollen wir die Funktion $f(\vec{\ell})$ in die beiden Teilfunktionen $f_1(\vec{\ell})$ und $f_2(\vec{\ell})$ aufspalten, die durch folgende Gleichung festgelegt sind:

$$f(\vec{\ell}) = f_1(\vec{\ell})\,\Theta(|\vec{\ell}|-2\xi) + f_2(\vec{\ell})\,\Theta(2\xi-|\vec{\ell}|) \tag{11.10}$$

In Abb. 9 haben wir die Integrationsgebiete zur Berechnung von $f_1$ und $f_2$ veranschaulicht.

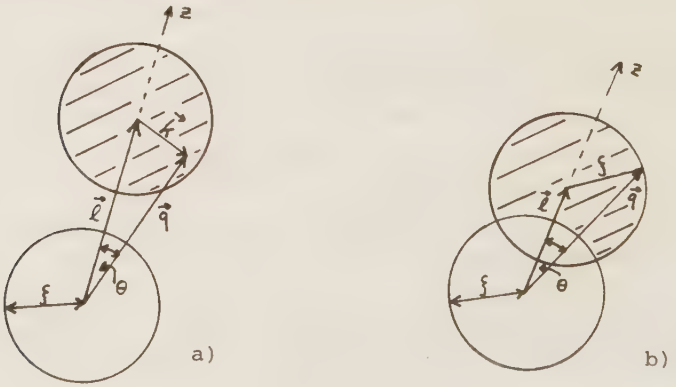



Abb. 9 : Integrationsgebiete (schraffiert) zur Berechnung der Funktion $f(\vec{\ell})$ aus Gl. (11.9)
a) für den Fall $|\vec{\ell}| \geq 2\xi$
b) für den Fall $|\vec{\ell}| \leq 2\xi$

Für den Fall $|\vec{\ell}| \geq 2\xi$ handelt es sich bei dem erlaubten Gebiet für die $\vec{q}$-Integration um die Vollkugel mit Mittelpunkt am Ort $\vec{\ell}$ und Radius $\xi$ (vgl. Abb. 9a). Die Funktion $f_1(\vec{\ell})$ errechnet sich daher aus Gl. (11.9) mit der Substitution $\vec{k} = \vec{q} - \vec{\ell}$ zu:

$$f_1(\vec{\ell}) = \frac{2}{a_o \pi^2} \frac{1}{\ell^2} \int_0^{\xi} dk \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{k^2 \sin\theta}{b^2 + \ell^2 + 2k\ell \cos\theta} \qquad (11.11)$$

Dabei bezeichnet $a_o$ den Bohr'schen Radius mit dem Wert

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ Å} . \qquad (11.12)$$

Sämtliche Integrale in Gl. (11.11) sind mit Hilfe der Formel

$$\int dx \, x \ln \left|\frac{a+x}{a-x}\right| = \frac{1}{2} (x^2 - a^2) \ln \left|\frac{a+x}{a-x}\right| + ax \qquad (11.13)$$

elementar auswertbar und ergeben:

$$f_1(\vec{\ell}) = \frac{1}{a_o \pi} \frac{1}{\ell^3} \left\{ \left( \frac{(b^2+\ell^2)^2}{4\ell^2} - \xi^2 \right) \cdot \ln \left| \frac{b^2+\ell^2-2\xi\ell}{b^2+\ell^2+2\xi\ell} \right| + \frac{b^2\xi}{\ell} + \xi\ell \right\} \qquad (11.14)$$

für $|\vec{\ell}| \geq 2\xi$.

Die Behandlung des zweiten Falles ($|\vec{\ell}| \leq 2\xi$) ist etwas aufwendiger, weil das Integrationsgebiet jetzt aus dem teilmondförmigen Überlapp zweier Kugeln besteht, wobei genau das Innere der einen Kugel und der Außenraum der anderen Kugel den erlaubten $\vec{q}$-Bereich bestimmen. Aus Abb. 9b entnehmen wir durch Anwendung des COSINUS-Satzes, daß zu einem vorgegebenen Radialteil $|\vec{q}|$, der den Einschränkungen $\xi \leq |\vec{q}| \leq \xi + |\vec{\ell}|$ unterliegt, ein Polarwinkel $\theta$ gehört, welcher durch die Grenzen

$$0 \leq \theta \leq \theta_{max} := \arccos \left( \frac{|q|^2 + |\vec{\ell}|^2 - \xi^2}{2|\vec{q}||\vec{\ell}|} \right) \qquad (11.15)$$

festgelegt ist. Mit der Substitution $u=\cos\theta$ ergibt sich daher aus Gl. (11.9):

$$f_2(\vec{\ell}) = \frac{2}{a_o \pi^2} \frac{1}{\ell^2} \int_{\xi}^{\xi+\ell} dq \int_{\frac{q^2+\ell^2-\xi^2}{2q\ell}}^{1} du \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{q^2}{b^2 - \ell^2 + 2q\ell u} \qquad (11.16)$$

Wieder kann man die Integrale elementar ausrechnen und bekommt mit Hilfe von Gl. (11.13):

$$f_2(\vec{\ell}) = \frac{1}{a_o\pi}\,\frac{1}{\ell^3}\left\{\left(\frac{(b^2-\ell^2)^2}{4\ell^2} - \xi^2\right)\cdot \ln\left|\frac{b^2-\ell^2+2\xi\ell}{b^2+\ell^2+2\xi\ell}\right| + \frac{b^2}{2} + 2\xi\ell + b^2\cdot\ln\left|\frac{b^2}{b^2+\ell^2+2\xi\ell}\right|\right\} \qquad (11.17)$$

für $|\vec{\ell}| \leq 2\xi$.

Mit den eben berechneten Funktionen $f_1$ und $f_2$ kann man leicht sehen, daß die in Gl. (11.7) definierte Funktion $\kappa$ auch in der Tat das für eine dielektrische Funktion qualitativ richtige asymptotische Verhalten zeigt. Für große $\ell$-Werte können wir nämlich die Logarithmusfunktion in Gl. (11.14), sofern wir sie auf die Form

$$\ln\left(1 + \frac{b^2-2\xi\ell}{\ell^2}\right) - \ln\left(1 + \frac{b^2+2\xi\ell}{\ell^2}\right)$$

umschreiben, in eine Potenzreihe entwickeln (vgl. Gl.(C.9) aus Anhang C) und erhalten dann direkt, daß $\kappa(\vec{\ell})$ gegen die Konstante 1 konvergiert gemäß

$$\kappa(\vec{\ell}) \longrightarrow 1 + \frac{4\xi^3}{a_o\pi}\,\frac{1}{|\vec{\ell}|^4} \qquad \text{für} \quad |\vec{\ell}| \to \infty \quad . \qquad (11.18)$$

Dasselbe Verhalten liegt auch bei den aus der Literatur bekannten dielektrischen Funktionen vor, wie z.B. bei der dielektrischen Funktion im Fall der statischen Hartree-Näherung ([39] Gl. (2-53)), die identisch ist mit der aus einer RPA-Rechnung gewonnenen dielektrischen Funktion ([49] Kap. 1) und die die einfachste Näherung darstellt, in der die typischen Züge des Elektronengases mit seiner langreichweitigen Coulombwechselwirkung - nämlich Abschirmeffekte und Plasmawellen - klar hervortreten.

Der andere Grenzfall, also der asymptotische Verlauf der Funktion $\kappa(\vec{\ell})$ bei sehr kleinen $\ell$-Werten, ist für unsere weiteren

Untersuchungen von großer Bedeutung und soll deshalb etwas ausführlicher behandelt werden. Zunächst schreiben wir die für kleine $\ell$ relevante Funktion (11.17) in einer leicht veränderten Form:

$$f_2(\vec{\ell}) = \frac{1}{a_o\pi}\,\frac{1}{\ell^3}\left\{\frac{b^4 - 2b^2\ell^2 + \ell^4 - 4\xi^2\ell^2}{4\ell^2}\,\ln\left|1 + \frac{2\xi\ell - \ell^2}{b^2}\right|\right.$$
$$\left. - \frac{b^4 + 2b^2\ell^2 + \ell^4 - 4\xi^2\ell^2}{4\ell^2}\,\ln\left|1 + \frac{2\xi\ell + \ell^2}{b^2}\right| + \frac{b^2}{2} + 2\xi\ell\right\} \qquad (11.19)$$

Durch eine grobe Abschätzung kann man jetzt schon erkennen, wie der Grenzwert für kleine $\ell$ ungefähr aussehen muß: Die wesentlichen Terme für kleine $\ell$ in Gl. (11.19) sind nämlich gerade diejenigen, die die höchste $\ell$-Potenz im Nenner aufweisen, also die Terme

$$\frac{b^4}{4\ell^5}\,\ln\left|1 + \frac{2\xi\ell - \ell^2}{b^2}\right| \quad \text{und} \quad \frac{b^4}{4\ell^5}\,\ln\left|1 + \frac{2\xi\ell + \ell^2}{b^2}\right|$$

Entwickeln wir die beiden Logarithmusfunktionen wie vorhin wieder in eine Taylorreihe, so zeigt sich, daß dadurch der Summand $\frac{1}{2}b^2$ in Gl. (11.19) exakt kompensiert wird und insgesamt nur ein Term proportional zu $\xi/\ell^2$ überlebt. Die genaue Rechnung unter Berücksichtigung aller in Gl. (11.19) vorkommender Glieder bestätigt dann auch in völliger Übereinstimmung mit der Literatur ([39] Gl. (2-52)), daß $\kappa(\vec{\ell})$ für kleine $\ell$ divergiert gemäß

$$\kappa(\vec{\ell}) \longrightarrow \frac{\xi}{a_o\pi}\,\frac{1}{|\vec{\ell}|^2} \qquad \text{für} \qquad |\vec{\ell}| \to 0\ . \qquad (11.20)$$

Die übliche Interpretation der Asymptotenrelationen (11.18) und (11.20) ist die, daß gerade der langreichweitige Anteil, also die kleinen $\ell$-Werte des Coulombpotentials durch das Elektronengas sehr stark abgeschirmt werden, während der kurzreichweitige Anteil (d.h. große $\ell$-Werte) praktisch keine Abschirmung mehr erfährt. Die Singularität in der dielektrischen Funktion bei kleinen $\ell$-Werten ist typisch für Metalle mit ihrer hohen Leitfähigkeit. Bei einem Halbleiter oder einem Isolator ist die Leitfähigkeit viel kleiner, weshalb die dielektrische Funktion dort auch bei großen Wellenlängen endlich bleibt ([48] Kap. 5).

Nachdem wir jetzt ausführlich die mit der Literatur übereinstimmenden Merkmale unserer dynamischen dielektrischen Funktion besprochen haben, möchten wir nun auch ein Wort über die wichtigsten Unterschiede verlieren. Im Gegensatz zu der gängigen Abschirmtheorie von Lindhard ([40] Chap. 17) führt nämlich unsere Funktion $\kappa(\vec{\ell})$ nicht zu den bekannten Friedel-Oszillationen [50]. Der Grund dafür ist, daß wir sowohl für die Funktion $\kappa(\vec{\ell})$ selbst als auch für deren erste Ableitungsfunktion keinerlei (logarithmische) Singularität im jeweils relevanten Definitionsbereich finden können. Betrachten wir beispielsweise die Funktion $f_1(\vec{\ell})$ aus Gl. (11.14). Der logarithmische Anteil von $f_1$ ist von der Form

$$x \cdot \ln x \quad \text{mit} \quad x = b^2 + \ell^2 - 2\xi\ell \tag{11.21}$$

und liefert wegen

$$\lim_{x \to 0} (x \cdot \ln x) = 0 \tag{11.22}$$

keine Singularität. Berechnen wir die Ableitung von $f_1$, so zeigt sich, daß eine logarithmische Singularität nur dann vorliegen kann, wenn die Bedingung

$$b^2 + \ell^2 - 2\xi\ell = 0 \tag{11.23}$$

erfüllt ist. Nach Gl. (9.3) wissen wir aber, daß stets

$$b^2 > \xi^2 \tag{11.24}$$

ist, so daß die Forderung (11.23) im Definitionsbereich der Funktion $f_1$ (nämlich für $\ell \geq 2\xi$) nie auftreten kann. Eine entsprechende Untersuchung bei der Funktion $f_2$ aus Gl. (11.17) ergibt, daß die erste Ableitung von $f_2$ zwar zwei singuläre Stellen besitzt, nämlich dann, wenn der Ausdruck

$$b^2 - \ell^2 + 2\xi\ell$$

verschwindet, also an den Stellen

$$\ell_1 = \xi + \sqrt{b^2 + \xi^2} \quad \text{und} \quad \ell_2 = \xi - \sqrt{b^2 + \xi^2} \quad , \tag{11.25}$$

beide Punkte aber außerhalb des Definitionsintervalles $[0,2\xi]$ liegen.

Diese Überlegungen zeigen, daß wir in keinem Fall die für das Auftreten von Friedel-Oszillationen notwendigen logarithmischen Singularitäten in der ersten Ableitung unserer dielektrischen Funktion finden können, so daß es gerechtfertigt scheint, die Abschirmung durch ein einfaches Yukawa-Potential analog, wie es sich aus der Thomas-Fermi-Theorie ( [40] Chap. 17) ergibt, zu berücksichtigen. Für das effektive Potential $V_{eff}$ aus Gl. (11.5) werden wir daher im folgenden den Ausdruck

$$V_{eff}(\vec{\ell}) = \frac{1}{1 + f(\vec{\ell})} \frac{4\pi e^2}{\vec{\ell}^2} \approx \frac{4\pi e^2}{\vec{\ell}^2 + \alpha^2} \tag{11.26}$$

mit dem Abschirmparameter

$$\alpha^2 := \lim_{\ell \to 0} [\vec{\ell}^2 \cdot f(\vec{\ell})] = \frac{\xi}{a_o \pi} \tag{11.27}$$

verwenden.

# VI. ELEKTRONISCHE STRUKTUR

Als Konsequenz der verbesserten Greenfunktion aus § 10 konnten wir zeigen (§ 11), daß genau eines der beiden an der Oberfläche der Fermikugel zusammenstoßenden Coulombpotentiale in einfachster Näherung durch ein Yukawa-Potential ersetzt werden darf (vgl. Gln. (11.26), (11.27)). Wie wir in § 9 bereits erwähnten, bedeutet dies gerade, daß dadurch dann die logarithmische Divergenz in den Zusatztermen der höheren NTD-Approximation vermieden wird. Damit steht nun also einer weiteren Auswertung und Lösung der nichtlinearen Eigenwertgleichung (8.20) im Elektronengasmodell nichts mehr im Wege.

## § 12. Das nichtlineare Eigenwertproblem der höheren Näherung und dessen numerische Lösung

Das Ziel dieses Abschnitts ist es, die Elektronengasdarstellung (8.20) des Einzentrenproblems unserer höheren NTD-Näherung in eine Form zu bringen, die numerischen Lösungsverfahren zugänglich ist. Wir wiederholen zunächst, daß die Vernachlässigung des Differenzpotentials zwischen ausgelenkten und unausgelenkten Wirtsgitterbausteinen in den Zusatztermen der höheren Näherung die Funktion $F^{\circ}$ in Gl. (8.20) zum Verschwinden bringt und die Funktion F auf den konstanten Wert -1 festlegt (vgl. Gln. (8.24), (8.25)). Um die Konvergenz der verbleibenden acht Zusatzterme zu garantieren, wollen wir jedes einzelne, dort vorkommende Coulombpotential mit einem konvergenzerzeugenden Faktor versehen, also durch ein Yukawa-Potential ersetzen. Für den ersten Abschirmfaktor $\alpha$ verwenden wir dabei den Thomas-Fermi-Radius gemäß Gl. (11.27), während wir den anderen Abschirmparameter $\beta$ nach Auswertung sämtlicher Integrationen im Limes gegen Null führen werden. Damit erhalten wir die folgende nichtlineare Integrodifferentialgleichung:

$$\{D_\sigma(\vec{z},\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_H(\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\, V_D(\vec{z}')\}\varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(nullte NTD-Näherung)}$$

$$- \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot 2e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Spurterm 1)}$$

$$+ \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot e^{i\vec{p}_1\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} \frac{1}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Austausch-term 1)}$$

$$+ \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot 2e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Spurterm 2)}$$

$$- \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot e^{i\vec{p}_1\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} \frac{1}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Austausch-term 2)}$$

$$+ \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot 2e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Spurterm 3)}$$

$$- \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Austausch-term 3)}$$

$$- \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot 2e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Spurterm 4)}$$

$$+ \frac{1}{16\pi^7}\frac{me^4}{\hbar^2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \, \frac{g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot e^{i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}} \frac{g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}}{|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^2+\alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_3-\vec{p}_2|^2+\beta^2} e^{-i(\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3)\cdot\vec{z}'} \varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad \text{(Austausch-term 4)}$$

$$= \lambda\, \varphi_\sigma(\vec{z}) \qquad (12.1)$$

Bevor wir uns mit der weiteren Berechnung der einzelnen Zusatzterme in Gl. (12.1) befassen, wollen wir uns noch kurz mit dem Beitrag der nullten NTD-Näherung - das ist die erste Zeile in Gl. (12.1) - beschäftigen. Mit der Annahme 1) aus § 6 (vgl. Gl. (6.14)) und mit der Relation (3.4) zwischen den Projektoren $S_o$ und $S_1$ läßt sich nämlich der Anteil der nullten Näherung umschreiben in:

$$\begin{aligned}
&\{D_o(\vec{z},\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_H(\vec{z}') + S_1(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_D(\vec{z}')\}\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}') \\
&= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{z}} + V_H(\vec{z})\right]\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}) - S_o(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_H(\vec{z})\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}') \qquad (12.2)\\
&+ A(\vec{z})\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}) + V_D(\vec{z})\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}) - S_o(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_D(\vec{z}')\cdot\varphi_\sigma(\vec{z}')
\end{aligned}$$

mit

$$A(\vec{z}) := V_W^o(\vec{z}) + 2e^2\int d^3y\,\frac{S_o(\vec{y},\vec{y}')}{|\vec{z}-\vec{y}|} \qquad (12.3)$$

Dabei haben wir den Hartree-Fock-Operator $D_o$ aus Gl. (6.8) durch einen Hartree-Operator angenähert, also die Austauschwechselwirkung des Wasserstoffzusatzelektrons mit den Metallelektronen vernachlässigt [13]. Der Vorteil der Schreibweise (12.2) ist der, daß wir nun innerhalb der nullten Näherung in dem Term

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{z}} + V_H(\vec{z})\right]\varphi_\sigma(\vec{z}) \qquad (12.4)$$

ein reines Wasserstoffproblem vorliegen haben und die Lösung dieses Problems sofort angeben können, wenn wir die Einteilchenfunktion $\varphi_\sigma(\vec{z})$ gemäß Gl. (6.18) nach Wasserstoffwellenfunktionen $\chi_{lnm}(\vec{z},\sigma)$ entwickeln:

$$\varphi_\sigma(\vec{z}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{n=l+1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} b_{lnm}\,\chi_{lnm}(\vec{z},\sigma) \qquad (12.5)$$

Die Wasserstoffwellenfunktionen $\chi_{lnm}$ sind dabei definiert durch [41 (Anhang B)]

$$\chi_{lnm}(\vec{z},\sigma) := \chi_{ln}(|\vec{z}|)\,Y_l^m(\Omega_z)\,\eta_\sigma \quad , \qquad (12.6)$$

wo $\eta_\sigma$ die Spinfunktion und $Y_l^m(\Omega_z)$ die Kugelflächenfunktion zum Raumwinkel $\Omega_z = (\theta_z, \varphi_z)$ bezüglich irgendeines ortsfesten Koordinatensystems bezeichnen. Die Funktionen $\chi_{ln}(|\vec{z}|)$ in Gl. (12.6) stellen die sogenannten Wasserstoffradialfunktionen dar und sind gegeben durch

$$\chi_{ln}(r) := a_o^{-\frac{3}{2}} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} w(l,n,\nu) \left(\frac{r}{a_o}\right)^{l+\nu} e^{-\frac{1}{n}\frac{r}{a_o}} , \tag{12.7}$$

wobei

$$w(l,n,\nu) := \left(\frac{2}{n}\right)^{l+\nu} \left[\left(\frac{2}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\,(n+l)!}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{(-1)^\nu (n+l)!}{(n-l-1-\nu)!\,(2l+1+\nu)!\,\nu!} \tag{12.8}$$

sich aus einem Normierungsfaktor und aus den Entwicklungskoeffizienten der zugeordneten Laguerre-Polynome zusammensetzt. Mit dem Ansatz (12.5) verbleibt dann in Gl. (12.4) eine reine Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom, dessen Eigenwerte bekannt sind [41 (Kap. 11)]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{z}} - \frac{e^2}{|\vec{z}|}\right] \chi_{lnm}(\vec{z}) = -\frac{E_o}{n^2}\chi_{lnm}(\vec{z}) \tag{12.9}$$

$E_o$ ist dabei die Wasserstoffgrundzustandsenergie mit dem Wert

$$E_o = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 1 \text{ Ryd.} \approx 13.6 \text{ eV} . \tag{12.10}$$

Dieses Verfahren, die unbekannte Einteilchenfunktion $\varphi_\sigma(\vec{z})$ nach Wasserstoffwellenfunktionen zu entwickeln und den Anteil der nullten NTD-Näherung in der Art von Gl. (12.2) aufzuspalten, führt zu einer entscheidenden Vereinfachung unserer nichtlinearen Eigenwertgleichung, insofern nämlich, als sich dadurch der Laplace-Operator $\Delta_{\vec{z}}$ mit Hilfe von Gl. (12.9) direkt auswerten läßt und damit unsere Integrodifferentialgleichung (12.1) in eine reine Integralgleichung übergeführt wird, die keinerlei Differentialoperatoren mehr enthält. Durch Multiplikation von Gl. (12.2) mit einer konjugiert komplexen Wasserstoffwellenfunktion $\chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z},\sigma_o)$ (und natürlich Integration über die

Ortsvariable $\vec{z}$ und Summation über die Spinkoordinate $\sigma$) und unter Ausnützung der Orthogonalitätsrelation der Wasserstoffunktionen

$$\int d^3z\ \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})\ \chi_{lnm}(\vec{z}) = \delta_{l_o l}\ \delta_{n_o n}\ \delta_{m_o m} \tag{12.11}$$

ergibt sich dann die in Gl. (6.20) verwendete Darstellung der nullten Näherung in Form eines algebraischen Eigenwertproblems mit der von DUSCHER [12] und MAICHLE [13] in allen Einzelheiten berechneten Matrix

$$\begin{aligned} JO^{l\ n\ m}_{l_o n_o m_o} := &- \frac{E_o}{n^2}\,\delta_{l_o l}\,\delta_{n_o n}\,\delta_{m_o m} \\ &- \iint d^3z\ d^3z'\ \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})\cdot S_o(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_H(\vec{z}')\cdot\chi_{lnm}(\vec{z}') \\ &+ \int d^3z\ \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})\cdot A(\vec{z})\cdot\chi_{lnm}(\vec{z}) \\ &+ \int d^3z\ \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})\cdot V_D(\vec{z})\cdot\chi_{lnm}(\vec{z}) \\ &- \iint d^3z\ d^3z'\ \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})\cdot S_o(\vec{z},\vec{z}')\cdot V_D(\vec{z}')\cdot\chi_{lnm}(\vec{z}') \end{aligned} \tag{12.12}$$

Wir bemerken noch, daß wegen der Annahmen 2) bis 4) aus § 6 das Differenzpotential $V_D$ in guter Näherung proportional zur Auslenkung s der nächsten Wirtskristallnachbarn ist (Tetraedersymmetrie), so daß sowohl die Matrix JO als auch der Eigenwert $\lambda$ abhängig von dem Parameter s werden (vgl. auch Gl. (6.21)):

$$JO^{l\ n\ m}_{l_o n_o m_o} = JO^{l\ n\ m}_{l_o n_o m_o}(s) \tag{12.13}$$

$$\lambda = \lambda(s) \tag{12.14}$$

Natürlich werden wir jetzt zur Berechnung der einzelnen Zusatzterme (4 Spurterme und 4 Austauschterme) in der Gl. der höheren NTD-Näherung bzw. zur Lösung der Integralgleichung (12.1) dieselbe Vorgehensweise wie bei der Untersuchung der nullten NTD-Approximation wählen, d.h. wir entwickeln die Einteilchenfunk-

tion $\varphi$ gemäß Gl (12.5) nach Wasserstoffwellenfunktionen, multiplizieren von links mit einer konjugiert komplexen Wasserstoffunktion und integrieren bzw. summieren über die bis jetzt noch freien Variablen $\vec{z}$ und $\sigma$, so daß wir im Endeffekt ein nichtlineares, algebraisches Eigenwertproblem zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $b_{lnm}$ erhalten:

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{n=l+1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\left[JO^{l\,n\,m}_{l_o n_o m_o}(s) + HN^{l\,n\,m}_{l_o n_o m_o}(\Lambda)\right]\cdot b_{lnm} = \Lambda(s)\, b_{l_o n_o m_o} \qquad (12.15)$$

Den Energieeigenwertparameter $\lambda$ messen wir dabei in Einheiten der Wasserstoffgrundzustandsenergie $E_o$ (Def. vgl. Gl. (12.10)), d.h. wir setzen

$$\Lambda := \frac{\lambda}{E_o} \quad . \qquad (12.16)$$

Wir verzichten im folgenden darauf, die Rechnungen, die zu Gl. (12.15) führen, explizit anzugeben, weil sie sehr mühsam sind und weder physikalisch noch mathematisch irgendwelche tiefergehenden Einblicke in die Struktur unserer höheren NTD-Näherung liefern. Wir wollen deshalb nur stichwortartig die wichtigsten Gedankengänge zusammenfassen und verweisen für die auftretenden Formeln und Integrale auf die Zusammenstellung in unserem Anhang D.

a) Wir wählen das Koordinatensystem in Anlehnung an Punkt 1) aus § 6 so, daß der Ursprung am Ort des eingelagerten Wasserstoffprotons liegt und die ausgezeichnete Achse (Polarachse) in Richtung des Vektors $\vec{p}_2$ zeigt.

b) Um die Winkelintegrationen in den Zusatzgliedern aus Gl. (12.1) ausführen zu können, ist es notwendig, die Winkelanteile aus allen vorkommenden Funktionen heraus zu separieren. Da die Wasserstoffwellenfunktionen $\chi_{lnm}(\vec{z}')$ und $\chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z})$ je eine Kugelflächenfunktion enthalten, liegt es nahe, auch sämtliche ebenen Wellen nach den Kugelfunktionen $Y_l^m$ zu entwickeln (vgl. Gl. (D.1)). Mit Hilfe der Formeln (D.14) bis (D.17) und (D.25) bis (D.28) lassen sich dann alle Winkelintegrale in Gl. (12.1) noch vollständig analy-

tisch berechnen. Wir müssen dazu allerdings die sphärische Symmetrie (8.21), (8.22) der Fermiverteilungsfunktion $f_{\vec{k}}$ und ihrer Komplementfunktion $g_{\vec{k}}$ voraussetzen und den Faktor $g_{\vec{p}_1-\vec{p}_2+\vec{p}_3}$ in den letzten 4 Summanden aus Gl. (12.1) vernachlässigen.

c) In Anhang D haben wir ganz zu Schluß (vgl. Punkt 16 in Anhang D) die Matrix $HN^{lnm}_{l_o n_o m_o}(\Lambda)$ der höheren Näherung angegeben, und zwar in der Art, wie sie sich nach Abspaltung und Auflösung sämtlicher Winkelintegrale ergibt. Man erkennt dabei, daß in jedem der 8 Zusatzterme aus Gl. (12.1) noch insgesamt 5 Radialintegrale verbleiben (vgl. Gln. (D.41) bis (D.48)), nämlich die Integrationen über z und z', die jeweils über die gesamte positive reelle Achse geführt werden müssen, sowie die Integrationen über $p_1$, $p_2$ und $p_3$, die durch die Bedingungen $g_{\vec{p}_1} f_{\vec{p}_2} g_{\vec{p}_3}$ aus Gl. (12.1) eingeschränkt sind. Den Radius der Fermikugel haben wir auf 1 transformiert und als Parameter die dimensionslosen Größen

$$k_F := a_o \cdot \xi \tag{12.17}$$

$$\alpha_1^2 := \left(\frac{a_o}{k_F}\right)^2 \cdot \alpha^2 \tag{12.18}$$

$$\beta_1^2 := \left(\frac{a_o}{k_F}\right)^2 \cdot \beta^2 \tag{12.19}$$

eingeführt.

d) Gewisse Radialintegrale, nämlich genau diejenigen, die nur eine einzige Besselfunktion enthalten, sind noch analytisch berechenbar, wie wir es mit Hilfe einer Rekursionsformel in den Gln. (D.29) bis (D.33) angedeutet haben. Die anderen Radialintegrale sind nur noch für wenige Spezialfälle analytisch integrierbar, wie z.B. in den Gln. (D.34) bis (D.39) angegeben. Insbesondere lassen sich die eindimensionalen Integrale über $p_1$, $p_2$ und $p_3$ in keinem Fall mehr analytisch berechnen. Das liegt zum einen an den ungewöhnlichen Integrationsgrenzen (die $p_2$-Integration betrifft das Intervall $[0,1]$ , die $p_1$- und $p_3$-Integrationen laufen über das Intervall $[1,+\infty]$ ) und zum anderen wesentlich an dem nicht-fak-

torisierenden Greenfunktionsenergienenner

$$\frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2} \quad , \tag{12.20}$$

der sämtliche $p_i$-Radialintegrale (i=1,2,3) miteinander verkoppelt. An dieser Stelle helfen i.a. nur noch numerische Berechnungsverfahren weiter, über die wir jetzt im Rest dieses Abschnitts noch berichten wollen.

Die ersten Schwierigkeiten bei der numerischen Behandlung der algebraischen Gleichung (12.15) treten dann auf, wenn man versucht, die für den allgemeinen Fall vorliegenden Fünffachintegrale in den einzelnen Konstituenten der Matrix $HN_{l_o n_o m_o}^{l\ n\ m}$ in den Griff zu bekommen (vgl. z. B. die Gln. (D.47) und (D.48)). Durch die Produkte der mit beliebig hohen Indizes und beliebig großen Argumenten auftretenden Besselfunktionen $j_l(pz)$ entstehen praktisch beliebig starke und in keiner Weise kontrollierbare Oszillationen im Integranden. Leider konnten weder selbstgestrickte Integrationsprogramme noch die vom Zentrum für Datenverarbeitung zur Verfügung gestellten Integrationsverfahren und Bibliotheksprogramme befriedigende Ergebnisse bei vernünftigen Rechenzeiten liefern. Auch die üblicherweise für schnell oszillierende Funktionen und hochdimensionale Integrationen gut geeigneten Verfahren (z.B. Monte-Carlo-Methoden und deren Abkömmlinge) ergaben selbst bei geringen Anforderungen an die Genauigkeit Rechenzeiten, die weit über den akzeptierbaren Rahmen hinausreichten (über 8 Stunden CPU-Zeit für ein einziges Matrixelement aus dem Austauschterm 4). Der einzige Ausweg bestand deshalb darin, sämtliche l-Summen, die aus einer Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelfunktionen entstanden waren und im Prinzip von 0 bis $\infty$ geführt werden müssten, je nach ihrem Verschachtelungsgrad innerhalb der Matrix bereits sehr früh, nämlich bei l=3,2,1, oder im Extremfall sogar bei l=0 abzubrechen. Die l-Summen, die in ihren Grenzen durch Wigner-3j-Symbole bzw. $\tilde{a}$-Faktoren eingeschränkt waren, wurden dagegen exakt berücksichtigt. Insbesondere jedoch mussten die Besselfunktionen $j_l$, wenn immer sie als Dreierprodukt

auftraten (z.B. in den Termen SP4 und AU4), durch die Funktion $j_o$ ersetzt werden, so daß das zugehörige Radialintegral noch analytisch gelöst werden konnte (vgl. Gl. (D.35)). Einige Testrechnungen ließen die Vermutung zu, daß der dadurch entstandene Fehler gering ist.
Die noch verbleibenden und durch den Greenfunktionsnenner (12.20) verkoppelten Integrale über $p_1$, $p_2$ und $p_3$ konnten dann mit Hilfe eines Programmpakets aus der NAG-Bibliothek berechnet werden, wobei wir natürlich zu einem Kompromiß zwischen erwünschter Genauigkeit und vertretbarer Rechenzeit gezwungen waren.

Um nun eine Lösung des nichtlinearen Eigenwertproblems (12.15) zu ermöglichen, führt man das zunächst noch unendlich dimensionale Radialgleichungssystem in ein endlich dimensionales über, indem man die Drehimpulse $l_o$ und l sowie die Quantenzahlen $n_o$ und n nach oben beschränkt. Die Untersuchungen von DUSCHER [12] haben gezeigt, daß für die Matrix der nullten NTD-Näherung die Entwicklung nach Wasserstoffunktionen bis zu Drehimpulszuständen von $l_{max}=3$ und bis zu Hauptquantenzahlen von $n_{max}=7$ ausreichen. Die Matrix $JO_{l_o n_o m_o}^{l\ n\ m}$ bekommt damit den Rang

$$\sum_{l=0}^{l_{max}} (n_{max} - l)\cdot(2l + 1) = 78 \quad . \tag{12.21}$$

Auch für die Matrix $HN_{l_o n_o m_o}^{l\ n\ m}$ der höheren Näherung wählten wir zunächst dieselben Abbruchbedingungen. Im Laufe einiger Testrechnungen zeigten sich dann aber bald die Grenzen des Leistungsvermögens der Tübinger Rechenanlage (UNIVAC 1100/80). Die Berechnung der Matrixelemente für große l- und n-Werte - z.B. in den Teilmatrizen SP4 und AU4 der höheren Näherung - waren nämlich so rechenzeitintensiv, daß an eine iterative Lösung des nichtlinearen Eigenwertproblems (12.15) nicht mehr zu denken war. Dagegen lagen die Matrixelemente, die zu kugelsymmetrischen Wasserstoffzuständen ($l=l_o=0$) und zu Hauptquantenzahlen $n,n_o \leq 4$ gehörten, innerhalb weniger Minuten Rechenzeit mit guter Genauigkeit vor. Die exemplarisch für einen einzigen Wert der Tetraederauslenkung s durchgeführte vollständige Berechnung der 78 x 78 - Matrix der höheren Näherung und die einmalige Lösung des zu-

gehörigen Eigenwertproblems (12.15) zeigten dann auch, daß allein die kugelsymmetrischen Wasserstoffunktionen wesentliche Beiträge zum Eigenvektor lieferten. Dieses Resultat steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die DUSCHER [12] und MAICHLE [13] bei der Behandlung der nullten NTD-Näherung (6.20) erzielt haben. Schon dort hatte sich nämlich gezeigt, daß die Beimischungen nicht-kugelsymmetrischer Wasserstoffzustände zum Grundzustand sehr klein sind und insgesamt nur bei wenigen Prozent liegen. Der Nutzen, den wir aus einer Berechnung der Matrixelemente mit nicht-kugelsymmetrischen Wasserstoffunktionen erhielten, stand daher in keinem Verhältnis zum Aufwand an verbrauchter Rechenzeit, weshalb wir uns dazu entschlossen haben, die Teilmatrizen der höheren Näherung den wesentlich verschärfteren Abbruchbedingungen $l=l_o=0$ und $n_{max}=n_{o\,max}=4$ zu unterwerfen. Die erneute Lösung des Eigenwertproblems (12.15), jetzt mit der vollen Matrix JO der nullten Näherung und mit der auf die Dimension 16 reduzierten Matrix HN der höheren NTD-Approximation ergab dann auch einen Eigenwert, der um weniger als 1 % von dem zuvor berechneten Energiewert abwich.

Befassen wir uns nun noch mit der hier gewählten Vorgehensweise zur Lösung der nichtlinearen Eigenwertgleichung (12.15). Natürlich ist man auf iterative Verfahren zur Bestimmung von Näherungen für die gesuchten Lösungen angewiesen. Viele Verfahren sind dabei naheliegende Verallgemeinerungen der iterativen Methoden zur Bestimmung von Nullstellen einer Funktion und zur Lösung linearer Gleichungssysteme. Wir benützen hier eine sogenannte "Methode der sukzessiven Approximation", deren mathematische Begründung in der Literatur nachzulesen ist [53] und die in unserem Fall wie folgt funktioniert: Wir geben uns eine Auslenkung s der nächsten Wirtskristallnachbarn des auf seinem Tetraederzwischengitterplatz sitzenden Wasserstoffprotons vor. Dazu berechnen wir die zugehörige Matrix JO(s) der nullten NTD-Näherung gemäß Gl. (12.12) und lösen das Eigenwertproblem (6.20). Interessant für uns ist dabei nur der Eigenwert, den wir $\lambda_o$ taufen wollen und den wir mit Hilfe eines NAG-Bibliotheksprogram-

mes schnell erhalten können. Mit diesem Eigenwert $\lambda_o$ berechnen wir dann die Teilmatrizen $SP1(\lambda_o),\ldots,AU4(\lambda_o)$ der höheren Näherung. Sodann diagonalisieren wir wieder mit einem Bibliotheksprogramm das Eigenwertproblem (12.15) und erhalten den ersten verbesserten Eigenwert $\lambda_1$. Mit diesem Wert verfahren wir jetzt genauso, d.h. wir berechnen die neue Matrix $HN(\lambda_1)$ der höheren Näherung und lösen wieder das zugehörige Gleichungssystem (12.15), wodurch wir den Eigenwert $\lambda_2$ bekommen, usw. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die Lösung - vorausgesetzt, das Verfahren konvergiert überhaupt - stabil wird, d.h. bis sich der Eigenwert des k-ten Iterationsschrittes praktisch nicht mehr vom Eigenwert $\lambda_{k-1}$ unterscheidet.
In den von uns untersuchten Fällen hat sich die Konvergenz sehr rasch eingestellt. Bereits nach dem vierten Iterationsschritt war das Verfahren stabil und damit das nichtlineare Eigenwertproblem (12.15) gelöst. Im nächsten Abschnitt werden wir die Ergebnisse darstellen.

## § 13. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse für Magnesium

Bereits in § 6 haben wir motiviert, weshalb es sinnvoll ist, sich auf einfache Metalle mit hexagonaler Gittersymmetrie zu beschränken. Ein idealer Vertreter dieser Kristallklasse und zudem auch ein in der Praxis häufig benützter Metallhydridspeicher ist das Magnesium. Für die Fermi-Wellenzahl $\xi$ von Magnesium findet man in der Literatur [40 (S. 38)] den Wert

$$\xi = 1.36\ \text{Å}^{-1} \quad . \tag{13.1}$$

Damit lassen sich die in den Gln. (12.17) bis (12.19) definierten Größen berechnen und als Input für unser numerisches Iterationsprogramm verwenden.
In Tab. 1 haben wir für gewisse Gitterauslenkungen s die numerischen Werte, die sich nach Lösung der Eigenwertprobleme (6.20) und (12.15) ergeben, einander gegenübergestellt.

Tab. 1: Die Eigenwerte $\lambda_o$ und $\lambda_3$ und die Energieabsenkung $\Delta\lambda$ für verschiedene Werte der Gitterauslenkung s.

| $s[a_o]$ | $\lambda_o[E_o]$ | $\lambda_3[E_o]$ | $\Delta\lambda[E_o]$ |
|---|---|---|---|
| - 0.2000 | - 0.3358 | - 0.3612 | 0.0254 |
| - 0.1800 | - 0.3193 | - 0.3443 | 0.0249 |
| - 0.1500 | - 0.2945 | - 0.3194 | 0.0249 |
| - 0.1250 | - 0.2736 | - 0.2995 | 0.0259 |
| - 0.1000 | - 0.2525 | - 0.2789 | 0.0263 |
| - 0.0750 | - 0.2313 | - 0.2580 | 0.0267 |
| - 0.0500 | - 0.2098 | - 0.2370 | 0.0272 |
| - 0.0250 | - 0.1880 | - 0.2158 | 0.0278 |
| 0.0000 | - 0.1657 | - 0.1942 | 0.0285 |
| 0.0200 | - 0.1475 | - 0.1766 | 0.0291 |
| 0.0400 | - 0.1288 | - 0.1588 | 0.0300 |
| 0.0500 | - 0.1191 | - 0.1496 | 0.0305 |
| 0.0600 | - 0.1093 | - 0.1404 | 0.0311 |
| 0.0800 | - 0.0887 | - 0.1215 | 0.0328 |
| 0.1000 | - 0.0660 | - 0.1016 | 0.0356 |
| 0.1100 | - 0.0530 | - 0.0915 | 0.0385 |
| 0.1200 | - 0.0371 | - 0.0805 | 0.0433 |
| 0.1250 | - 0.0248 | - 0.0747 | 0.0499 |
| 0.1259 | - 0.0191 | - 0.0737 | 0.0546 |
| 0.1260 | 0.0009 | - 0.0736 | 0.0744 |
| 0.1300 | 0.0008 | - 0.0687 | 0.0696 |
| 0.1400 | 0.0008 | - 0.0556 | 0.0564 |
| 0.1500 | 0.0008 | - 0.0392 | 0.0400 |
| 0.1540 | 0.0008 | - 0.0287 | 0.0295 |
| 0.1545 | 0.0008 | - 0.0264 | 0.0272 |
| 0.1546 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0001 |
| 0.1600 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0001 |
| 0.2000 | 0.0007 | 0.0007 | 0.0000 |

Mit $\lambda_o$ bezeichnen wir dabei den Eigenwert der nullten NTD-Approximation (6.20) und mit $\lambda_3$ den Energieeigenwert der nichtlinearen, höheren Näherung (12.15). Die Notation $\lambda_3$ haben wir deshalb gewählt, weil der Eigenwert aus einem Iterationsverfahren entstanden ist, welches nach Durchlaufen der vier Iterationsschritte $\lambda_o,\ldots,\lambda_3$ stabil war. Desweiteren haben wir in Tab. 1 auch den Wert der Energieverschiebung

$$\Delta\lambda := |\lambda_o - \lambda_3| \tag{13.2}$$

angegeben, um den sich der Eigenwert $\lambda_o$ aus der nullten NTD-Näherung verändert.

Wir betonen besonders, daß es sich bei den Zahlenwerten aus Tab. 1 jeweils nur um die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffzusatzelektrons und nicht um irgendwelche angeregten Energiezustände handelt. In der Praxis bedeutet dies, daß wir für jeden vorgegebenen Wert der Auslenkung s aus allen 78 Energiewerten (vgl. Gl. (12.21)), die wir durch die numerische Lösung des Eigenwertproblems geliefert bekommen, immer nur den kleinsten reellen Eigenwert herausfischen und diesen in die Liste aufnehmen. Eine solche Beschränkung auf den elektronischen Grundzustand kann man beispielsweise durch folgende Überlegung rechtfertigen: Sollte es neben dem Grundzustand noch mindestens einen weiteren gebundenen angeregten Zustand geben, so darf man wohl annehmen, daß die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem elektronisch angeregtem Zustand von derselben Größenordnung wie die entsprechende Energiedifferenz beim reinen Wasserstoffproblem ist. Das hieße dann, daß den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand eine Energiedifferenz von mehreren eV trennt. Nun gibt es im Festkörper aber viele Prozesse mit wesentlich kleineren Anregungsenergien (z.B. Schwingungen des Protons mit Anregungsenergien in der Größenordnung von Bruchteilen von eV), so daß es unter normalen Bedingungen äußerst unwahrscheinlich ist, daß das Wasserstoff-

elektron vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand gelangt. Selbst wenn man also angeregte Zustände des Wasserstoffüberschußelektrons nicht von vorneherein ausschließt, so kommt ihnen doch nur eine untergeordnete Rolle zu.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse haben wir in Abb. 10 die Funktionen $\lambda_0(s)$ und $\lambda_3(s)$ graphisch wiedergegeben.

Die Abb. 10 zeigt den elektronischen Grundzustandsenergiedifferenzeigenwert des Wasserstoffzusatzelektrons in Abhängigkeit von der radialen Auslenkung s der nächsten Wirtskristallnachbarn des eingelagerten Wasserstoffprotons. Gestrichelt dargestellt ist dabei das Ergebnis $\lambda_0(s)$ der nullten NTD-Näherung nach MAICHLE [13], d.h. die Lösung des Eigenwertproblems (6.20), die wir bereits in Abb. 3 in einem etwas anders gewählten s-Intervall skizziert hatten. Durch die höhere NTD-Approximation wird die Kurve der nullten Näherung an jeder Stelle um einen bestimmten Wert $\Delta\lambda$ nach unten, d.h. zu stärker negativen Energiewerten hin verschoben. Nach Wahl unseres Energienullniveaus in Gl. (8.5) repräsentieren negative Energien in unserem Formalismus genau die gebundenen Zustände, d.h. die Lokalisation des Wasserstoffzusatzelektrons in der Umgebung des interstitiellen Wasserstoffprotons wird in der höheren Näherung als direkte Konsequenz der Berücksichtigung von Dreiteilchen-Korrelationen verstärkt - ein Effekt, den wir auch rein anschaulich so erwarten würden und der mit den in der Literatur diskutierten Phänomenen vollkommen übereinstimmt. Wir denken beispielsweise an die recht bedeutende Absenkung der Hartree-Fock-Energie eines Elektronengases bei Hinzunahme von Elektronenkorrelationen (BOHM/PINES [47]) oder an die sogenannten Lokalfeldkorrekturen [49 (Kap. 1)], wodurch man die üblicherweise bekannten dielektrischen Funktionen modifiziert, um solchen Effekten wie Austausch, Korrelation, Kompressibilität etc. gerecht zu werden.

Beide Kurven in Abb. 10 zeigen, daß für negative Werte von s, d.h. für eine Auslenkung der nächsten Nachbarn nach innen (auf das Wasserstoffzentrum zu), eine zusätzliche Bindung des Elektrons

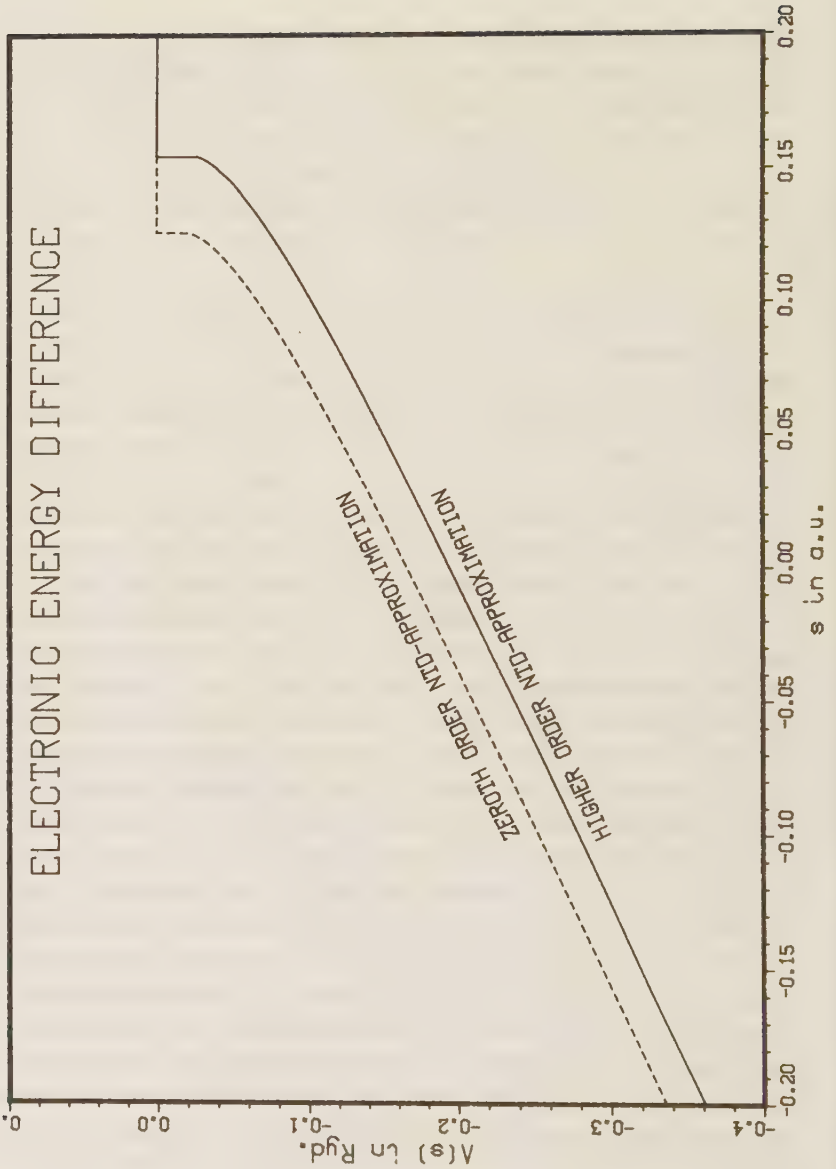



Abb. 10: Der elektronische Energiedifferenzeigenwert $\lambda$ als Funktion der radialen Tetraederauslenkung s für den Fall der nullten und der höheren NTD-Approximation.

aufgrund des Differenzpotentials $V_D$ entsteht. Für positive Werte der Gitterauslenkung s (d.h. Verzerrung des Gitters nach außen) besitzt dieses Potential antibindenden Charakter, der sogar so weit gehen kann, daß sich für das Elektron überhaupt kein lokalisierter Zustand mehr ergibt. Genau das ist nämlich die physikalische Interpretation, die wir dem plötzlich einsetzenden, ziemlich starken Anstieg und dem abrupten Umknicken beider Funktionen auf das Energienullniveau beimessen:
Je stärker wir die Tetraederwirtsgitterionen nach außen auslenken, d.h. zu je größeren positiven s-Werten wir übergehen, desto schwächer wird das Wasserstoffzusatzelektron gebunden. Ab einer bestimmten Größe der Auslenkung - in der nullten Näherung gerade etwa bei dem Wert $s \approx 0.1260\ a_o$ (vgl. Tab. 1) - ist die Bindung dann so schwach, daß das Wasserstoffproton ionisiert wird. In der höheren Näherung, die aufgrund der Philosophie unseres Formalismus' die tatsächlichen Verhältnisse natürlich etwas besser approximieren sollte, bleibt das Wasserstoffelektron ein wenig länger an sein Proton gebunden, so daß sich dieser Ionisationseffekt zu größeren Gitterauslenkungen hin verschiebt und erst ungefähr bei dem Wert $s \approx 0.1546\ a_o$ einsetzt. Aus Tab. 1 entnehmen wir, daß die Kurven nicht exakt auf den Wert 0 einbiegen, sondern sogar leicht im positiven Energiebereich verlaufen. Wir vermuten jedoch, daß es sich hier um numerische Rechenungenauigkeiten handelt. Ebenso dürfte der schlagartig verlaufende Übergang von negativen zu positiven Energieeigenwerten in beiden Fällen auf eine numerische Instabilität bei der Lösung des Eigenwertproblems zurückzuführen sein. Physikalisch muß der Übergang natürlich vollkommen stetig differenzierbar vor sich gehen.

Bei der oben vorgestellten Interpretation handelt es sich nur um einen Versuch zur Erklärung des Kurvenverlaufs aus Abb. 10, und man sollte diese vielleicht etwas kühne Deutung nicht überbewerten. Unser Formalismus ist nämlich nicht geeignet, um zuverlässige Aussagen über solche Eigenzustände mit positivem Eigenwert zu machen, die wir in Anlehnung an das ungestörte Wasserstoffproblem als "Streuzustände" bezeichnen wollen.

Dieser Mangel in unserer Theorie liegt hauptsächlich daran, daß wir die Einteilchenfunktion $\varphi_\sigma(\vec{z})$ in Gl. (12.5) nur nach den Wellenfunktionen gebundener Wasserstoffzustände entwickelt und die Streulösungen des Wasserstoffproblems, also die Coulombfunktionen [41 (Kap. 11)] völlig ignoriert haben. Zudem wurde die Entwicklung der gesuchten Wellenfunktion recht frühzeitig abgebrochen, so daß der gefundene Eigenwert mit großer Wahrscheinlichkeit nicht den wahren, minimalsten Energiewert, sondern nur einen Näherungswert darstellt. Durch einen Vergleich unseres Verfahrens zur Bestimmung des Grundzustandseigenwertes eines Schrödingerproblems mit dem Ritz'schen Variationsverfahren können wir aber mit Sicherheit behaupten, daß der Näherungswert über dem exakten Eigenwert liegt. Das bedeutet, ein Zustand, dessen näherungsweise bestimmter Eigenwert zwar positiv, aber nur wenig von Null verschieden ist, kann in Wahrheit durchaus noch ein gebundener Zustand mit einem Eigenwert $\lambda < 0$ sein. Die Zustände mit positivem Eigenwert bedürfen daher feinerer Untersuchungsmethoden, auf deren Behandlung wir in dieser Arbeit jedoch verzichten wollen.

Es war ja schon von vorneherein klar, daß das qualitative Aussehen der Kurve $\lambda_3(s)$ als Funktion der Tetraederauslenkung s sich nicht wesentlich gegenüber dem Verlauf des Graphen $\lambda_0(s)$ der nullten NTD-Näherung verändern würde. Das liegt natürlich daran, daß wir in den Zusatztermen der höheren Näherung das Differenzpotential $V_D$ völlig vernachlässigt haben (vgl. Gln. (8.24), (8.25)). Die gesamte s-Abhängigkeit steckt daher ausschließlich in der Matrix JO der nullten Näherung, so daß auf den ersten Blick der Eindruck entsteht, die Kurve $\lambda_3(s)$ sei nur sozusagen "das parallel nach unten verschobene Abbild" der Kurve $\lambda_0(s)$.
Nun wird aber die Matrix HN der höheren Näherung indirekt ebenfalls von der Gitterauslenkung s beeinflußt, nämlich dadurch, daß die Zusatzpotentiale in der höheren Näherung in dynamischer Weise vom Eigenwert $\lambda$ und damit natürlich implizit auch von der

Auslenkung s abhängig sind. Diese versteckte s-Abhängigkeit in den Zusatztermen der höheren Näherung äußert sich in Abb. 10 dann gerade darin, daß die neue Funktion $\lambda_3(s)$ nicht exakt parallel verschoben ist, sondern eine kleine Modifikation in der Steigung aufweist. Der aufmerksame Betrachter wird beim genauen Hinsehen diese Veränderung in der Steigung auch feststellen können.
Genau die Steigung $\frac{d\lambda}{ds}$ der Kurve ist es aber, die entscheidend bei der Berechnung der Störkräfte auf die einzelnen Gitterionen bzw. bei der Untersuchung von Gleichgewichtsbedingungen zwischen auslenkender und rücktreibender Kraft und der damit verbundenen Berechnung der Volumenaufweitung des Kristalls eingeht.
MAICHLE [13] hat die Ergebnisse von RAGER [36] dazu benützt, um mit Hilfe der Funktion $\lambda_o(s)$ (bzw. deren Steigung) eine Volumenaufweitung des Magnesiumkristalls auszurechnen, die jedoch, verglichen mit empirischen Daten [5], noch ein klein wenig zu groß war. Aus Abb. 10 erkennen wir nun, daß die Steigung der Funktion $\lambda_3(s)$ in der höheren NTD-Näherung etwas flacher im Vergleich zu der Steigung der Kurve $\lambda_o(s)$ ausfällt. Aus Tab. 1 läßt sich dann auch leicht ableiten, daß zumindest in dem Bereich, in dem die beiden Kurven aus Abb. 10 ein im wesentlichen lineares Verhalten zeigen, also ungefähr im Intervall

$$-0.2\ a_o \leqq s \leqq +0.1\ a_o \quad , \tag{13.3}$$

die Steigungen der beiden Funktionen $\lambda_o(s)$ und $\lambda_3(s)$ im Mittel der Relation

$$\frac{d}{ds}\lambda_3(s) \approx 0.96 \cdot \frac{d}{ds}\lambda_o(s) \tag{13.4}$$

genügen. Leider sind wir nicht fähig zu beurteilen, ob und gegebenenfalls wie stark sich diese Verkleinerung in der Steigung auf die Störkräfte und damit auf die vom Gitter ausgehenden Rückstellkräfte und folglich auch auf die Volumenaufweitung des Kristalls auswirken könnte. Man müßte dazu die ganzen gitter-

statischen Berechnungen von RAGER [36] und MAICHLE [13], jetzt mit der neuen Funktion $\lambda_3(s)$, nachvollziehen und die entstehende Kräftegleichgewichtsrelation in selbstkonsistenter Weise lösen. Wir wollen jedoch auf die Durchführung dieses Programmes hier verzichten, weil die Rechnungen ziemlich aufwendig sind und den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen würden.

Um den Einfluß der höheren NTD-Approximation auf den elektronischen Grundzustandsenergiedifferenzeigenwert des Wasserstoffzentrums explizit hervorzuheben, haben wir in Abb. 11 die Differenz $\Delta\lambda$ (vgl. Gl. (13.2)) zwischen dem Eigenwert $\lambda_o$ der nullten Näherung und dem Energiewert $\lambda_3$ der höheren Näherung in Abhängigkeit von der radialen Gitterauslenkung s graphisch dargestellt.

Die Abb. 11 macht noch einmal deutlich, daß die höhere Näherung über einen weiten s-Bereich hinweg (vgl. Gl. (13.3)) im wesentlichen eine fast konstante Energieverschiebung bewirkt. Die Absenkung der Energie des Wasserstoffzusatzelektrons liegt dabei in der Größenordnung von ca. 0.03 Rydberg, was einer relativen Energieänderung im Vergleich zur nullten Näherung von ungefähr

$$10\% \leq \frac{\Delta\lambda}{\lambda_o} \leq 20\% \qquad (13.5)$$

entspricht. Die Energieverschiebung ist natürlich in demjenigen Bereich wesentlich stärker , in welchem das Elektron nach der nullten NTD-Näherung bereits ionisiert wäre, als Folge der höheren Näherung aber noch weiterhin in einer Umgebung seines Protons lokalisiert bleibt. Dies erklärt den Peak in der Kurve aus Abb. 11 im s-Intervall

$$0.12\ a_o \leq s \leq 0.15\ a_o \quad . \qquad (13.6)$$

Für starke Auslenkungen der nächsten Tetraederionennachbarn nach innen ($s \geq 0.16\ a_o$) überschreitet das Wasserstoffzusatzelektron auch in der höheren Näherung die Ionisationsenergie, so daß die

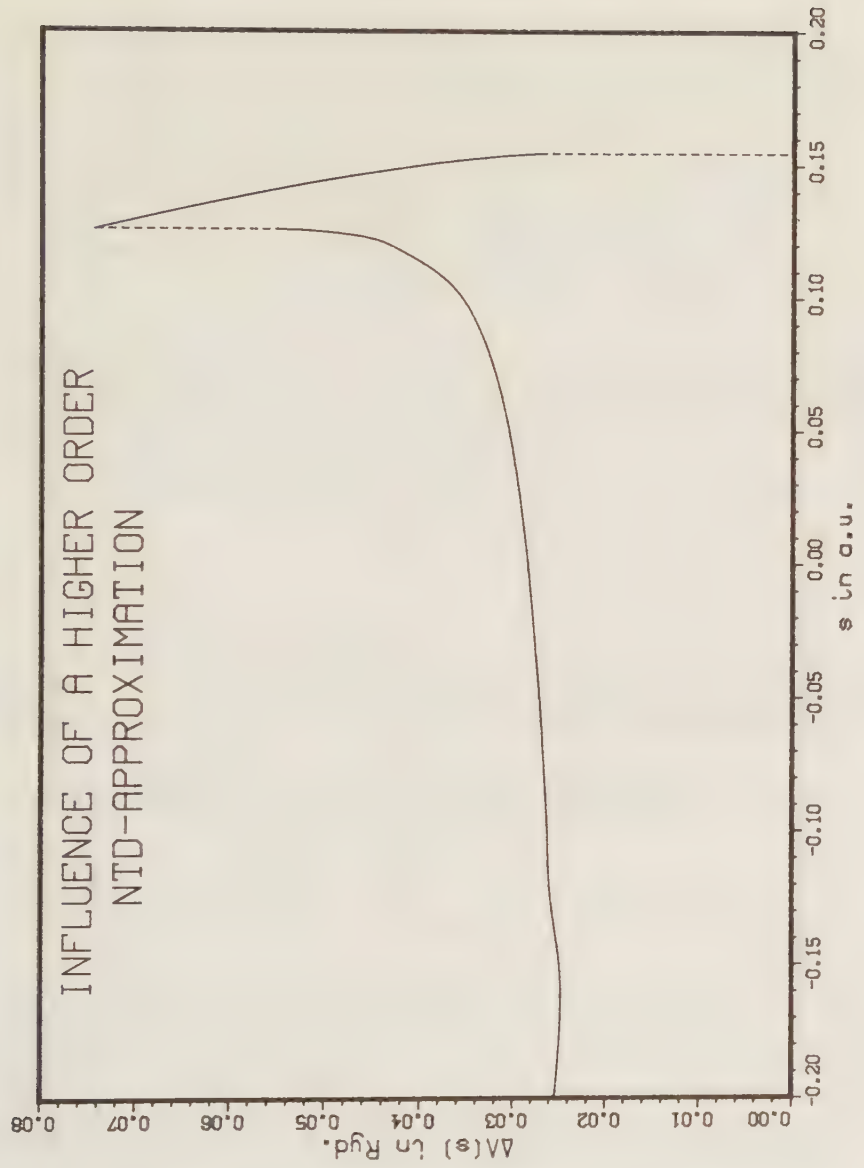



Abb. 11: Der Einfluß der höheren NTD-Näherung auf den Energieeigenwert $\lambda$ als Funktion der Gitterauslenkung s.

Differenz zwischen den Energien $\lambda_0$ und $\lambda_3$ auf Null zurückgeht. Da der Übergang von einem gebundenen Zustand zu einem ionisierten Zustand sowohl in der nullten Näherung als auch in der höheren Näherung innerhalb eines sehr kleinen s-Intervalles vor sich geht (vgl. Tab. 1) und wir aus bereits vorne erwähnten Gründen dem Verlauf der Kurven in diesen Bereichen nicht uneingeschränkt trauen können, haben wir in Abb. 11 diese Übergänge mit unterbrochenen Linien aufgezeichnet.

Physikalisch interessant ist nicht nur das Wissen um die Energie des Wasserstoffzusatzelektrons, sondern insbesondere auch die Kenntnis der radialen Elektronendichteverteilung $\rho(r)$, die man ja als direktes Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Abstand r vom Proton ansehen darf. Diese radiale Dichteverteilung ist definiert durch

$$\rho(r) := \int |\varphi_\sigma(\vec{r})|^2 \, r^2 d\Omega_r \qquad (13.7)$$

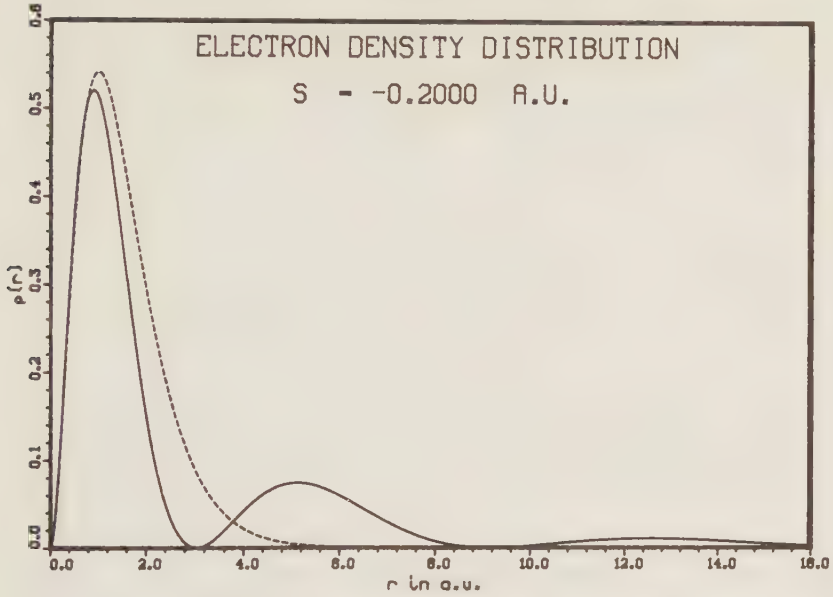
und kann nach Lösung des Eigenwertproblems (12.15), also nach Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $b_{lnm}$ aus Gl. (12.5) nun leicht berechnet werden. Wir erhalten

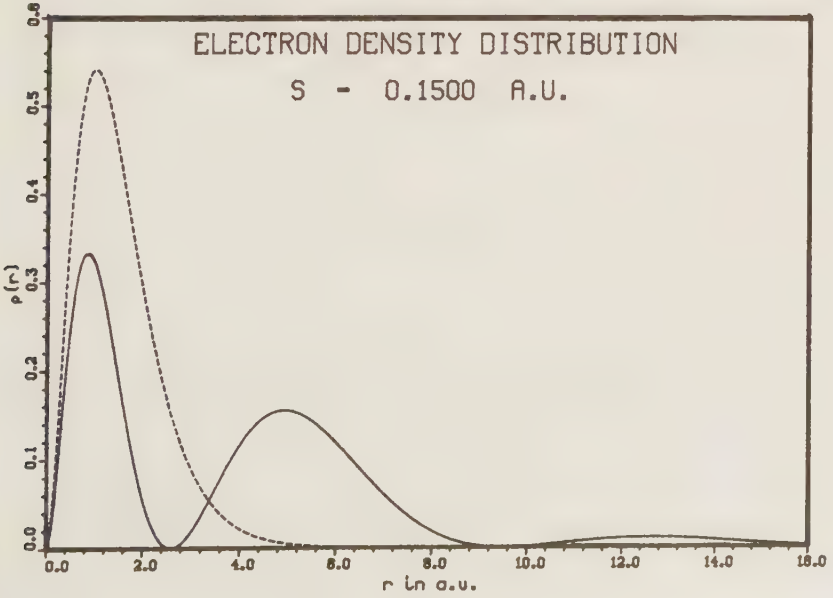
$$\rho(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=l+1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n'=l+1}^{\infty} b_{lnm} \, b^*_{ln'm} \, r^2 \, \chi_{ln}(r) \, \chi_{ln'}(r), \qquad (13.8)$$

wobei wir mit $\chi_{ln}(r)$ natürlich wieder die Wasserstoffradialfunktionen aus Gl. (12.7) bezeichnen.

Um eine Vorstellung von der radialen Elektronendichteverteilung des in den Metallkristall implementierten Wasserstoffüberschußelektrons zu gewinnen, haben wir in Abb. 12 die Funktion $\rho(r)$ aus Gl. (13.8) exemplarisch für zwei verschiedene Wirtsgitterauslenkungen s geplottet. Zum Vergleich haben wir in beiden Bildern die Dichteverteilung des Wasserstoffgrundzustands für ein freies Wasserstoffelektron mitaufgenommen (gestrichelte Kurve).

Abb. 12: Die radiale Dichteverteilung des Zusatzelektrons (durchgezogene Linie) im Vergleich mit der Grundzustandsaufenthaltswahrscheinlichkeit eines freien Wasserstoffelektrons (gestrichelte Linie) für verschiedene Werte der Gitterauslenkung s des Magnesiumkristalls.



Wir erkennen in Abb. 12, daß für den Fall einer Auslenkung der nächsten Tetraedernachbarn nach innen ($s = -0.2\ a_o$) der Wasserstoffgrundzustand stark dominiert. Das Wasserstoffzusatzelektron ist also vorwiegend im Abstandsbereich eines Bohr'schen Radius von seinem Proton lokalisiert. Aber auch angeregte Wasserstoffzustände sind in bedeutendem Umfang vertreten, wie wir aus der Ausbuchtung bei einer Distanz von ca. $5\ a_o$ entnehmen können. Das Minimum zwischen dem ersten und dem zweiten Hauptmaximum liegt bei einem Radius von ungefähr 3 atomaren Einheiten. Da der Abstand zwischen Tetraederion und Wasserstoffproton im Magnesiumkristall etwa $3.7\ a_o$ beträgt, bedeutet dies, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zusatzelektrons außerhalb des Tetraeders durchaus wesentlich von Null verschieden ist.
Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei größeren Abständen vom Störstellenzentrum wächst noch an, wenn das Tetraeder aufgeweitet wird, d.h. wenn wir zu positiven Werten der Auslenkung s (z.B. $s = 0.15\ a_o$) und damit zu einer Verstärkung des antibindenden Einflusses des Differenzpotentials übergehen. Das Hauptmaximum sinkt dabei deutlich ab und die Oszillationen in der Verteilungsfunktion nehmen zu. Ein solcher Anstieg der Dichteverteilungsfunktion bei größeren Radien bedeutet stärkere Beimischungen zur Wellenfunktion aus höher angeregten Wasserstoffzuständen. Dies ist völlig konsistent mit der Erniedrigung der Bindungsenergie bei wachsendem s in Abb. 10.

Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß man experimentell nur Auslenkungen der nächsten Wirtskristallnachbarn vom Tetraedermittelpunkt weg findet, so daß eigentlich nur positive s-Werte sinnvoll sind. Die Gitterkonstante in Magnesium beträgt [40]

$$a = 3.21\ \text{Å} \quad , \tag{13.9}$$

so daß eine Auslenkung von $s = 0.2\ a_o$ einer relativen Verschiebung der Metallionen um etwas über 3% der Gitterkonstanten entspricht.

Die in Abb. 12 veranschaulichten radialen Elektronendichteverteilungsfunktionen stellen nun aber nicht die tatsächliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, sondern nur die sozusagen "auf

den Untergrund des Elektronengases aufgesetzten" Verteilungsfunktionen. Um die in der Realität vorliegende radiale Dichteverteilung angeben zu können, ist es erforderlich, unsere hier diskutierten Ein- und Dreiteilchenzustände aus der Valenzbanddarstellung in die ursprüngliche nackte Fockraumdarstellung zurückzutransformieren. Diese Transformation und die damit verbundenen Konsequenzen für die elektronische Struktur bilden den Gegenstand der Untersuchungen des letzten Abschnitts.

## § 14. Die Rücktransformation und die effektive radiale Elektronendichteverteilung

In § 3 sind wir durch eine makroskopische Transformation von dem ursprünglich nackten $\psi$-Vakuumzustand zu einem physikalischen Vakuum $|\Omega_\psi\rangle$ übergegangen, welches wir mit dem besetzten Valenzband als Quasiteilchenvakuum identifiziert haben [11,27]. Der Vorteil diese Übergangs lag darin, daß wir die Leitungsbandelektronen des Metalls und deren Wechselwirkung untereinander nicht explizit zu berücksichtigen brauchten. Mittels des erzeugenden Operators $\Gamma$ aus Gl. (3.9) haben wir dann die Differenz der Schrödingerprobleme aus dem H- und R-System äquivalent umformuliert (vgl. § 2) und in Gestalt der Funktionalgleichung

$$\mathbb{B}\,|\Phi_{HR}\rangle = \omega\,|\Phi_{HR}\rangle \tag{14.1}$$

in einem v-w-Tensorproduktraum näherungsweise gelöst.
Wir suchen jetzt nach einer Transformation T, die uns den Differenzeigenzustand $|\Phi_{HR}\rangle$ aus Gl. (14.1) in zwei getrennte und voneinander unabhängige Zustandsvektoren $|\Phi_v\rangle$ im v-Raum und $|\Phi_w\rangle$ im w-Raum aufspaltet und den Differenzhamiltonoperator $\mathbb{B}$ wieder konkret in die Differenz zweier einzelner Hamiltonoperatoren zerlegt. Diesen Übergang wollen wir als "Rücktransformation" bezeichnen.

Behauptung: Die Rücktransformation wird von dem Operator

$$T := e^{vS_ow}\ e^{-w^+S_ov^+}\ e^{vS_ow} \tag{14.2}$$

vermittelt.

Beweis: Wir starten mit einer Vorüberlegung und erinnern uns zunächst an das erzeugende Funktional $\Gamma$ des NTD-Systems aus Gl. (3.9):

$$\Gamma = e^{i(w^+-v)S_o\psi + i(v^+-w)S_1^*\psi^+}\ .\ e^{i(w^++v)S_1\psi + i(v^++w)S_o^*\psi^+} \tag{14.3}$$

Die Transformation mit $\Gamma$, also die Übertragung unserer Schrödingerprobleme aus dem $\psi$-Raum in den v-w-Tensorproduktraum, lieferte den funktionalen Differenzhamiltonoperator $\mathbb{B}$ aus Gl. (3.11), bezogen auf den physikalischen Vakuumzustand $|\Omega_\psi>$ unserer Valenzbanddarstellung (vgl. Gl. (3.8)). Den Übergang zurück zu einer nackten Fockraumdarstellung erreichen wir dann, ausgedrückt in der Sprache unserer Projektionsoperatoren $S_o$ und $S_1$, einfach durch die Wahl

$$S_o(\vec{x},\vec{x}') \equiv 0 \quad \text{und} \quad S_1(\vec{x},\vec{x}') = \delta(\vec{x}-\vec{x}') \ . \tag{14.4}$$

Man erkennt dies leicht z.B. an den Gln. (3.6), (3.7) und den sich daraus ergebenden Interpretationen. Der Hamiltonoperator $\mathbb{B}$ und seine Konstituenten aus den Gln. (3.23) bis (3.43) entarten damit zu

$$\begin{aligned}
\mathbb{B}^o &= \mathbb{H}_H(iw^+, -iw) - \mathbb{H}_R(iv^+, -iv) \\
&= [w_s^+(\vec{x})\cdot\{D(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x})\delta(\vec{x}-\vec{x}')\}\cdot w_s(\vec{x}') \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\, w_s^+(\vec{x})\ w_s^+,(\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ w_s,(\vec{x}')\ w_s(\vec{x})] \\
&\quad - [v_s^+(\vec{x})\cdot D(\vec{x},\vec{x}')\cdot v_s(\vec{x}') \\
&\quad + \tfrac{1}{2}\, v_s^+(\vec{x})\ v_s^+,(\vec{x}')\ \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\ v_s,(\vec{x}')\ v_s(\vec{x}')] \ .
\end{aligned} \tag{14.5}$$

Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß genau solche Ausdrücke der Art (8.28), die aus dem Zusammentreffen zweier Coulomb-Potentiale entstanden sind und einen Faktor $|\vec{p}_1-\vec{p}_2|^{-4}$ enthalten, zu grundlegenden Divergenzen in den einzelnen Zusatzsummanden der höheren Näherung führen, wobei die entstehenden Singularitäten aufgrund der einschränkenden Integrationsbedingungen $g_{\vec{p}_1} \cdot f_{\vec{p}_2}$ gerade an der Fermikante liegen und typisch für Metalle sind.

## § 9. Die Divergenz an der Oberfläche der Fermikugel

Es geht nun um die Berechnung der beiden Dreifachintegrale über $\vec{p}_1$ und $\vec{p}_2$ in Gl. (8.28), genauer gesagt um den Ausdruck

$$K(\vec{p}_3,\mu) := \int d^3p_1 \int d^3p_2 \, \frac{g_{\vec{p}_1} \, f_{\vec{p}_2}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \quad , \tag{9.1}$$

der einen Teil des ersten Spurterms in Gl. (8.20) darstellt. Da wir annehmen, daß der Energieeigenwert $\mu$ negatives Vorzeichen besitzt (vgl. Gl. (8.6)), können wir die für die Durchführung der Integration in Gl. (9.1) konstante und positive Größe

$$b^2 := \vec{p}_3^{\,2} - \mu \quad > \quad 0 \tag{9.2}$$

definieren. Wegen des Faktors $g_{\vec{p}_3}$ in Gl. (8.28) erhalten wir sogar

$$b^2 > \xi^2 \quad , \tag{9.3}$$

wobei $\xi$ die Fermi-Wellenzahl wie in Gl. (8.23) bezeichnet. Mit Hilfe der kugelsymmetrischen Verteilungsfunktionen (8.21), (8.22) wird dann Gl. (9.1) zu

$$K(b) = \int\limits_{|\vec{p}_1| \geq \xi} d^3p_1 \int\limits_{|\vec{p}_2| \leq \xi} d^3p_2 \, \frac{1}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + b^2} \, \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^4} \quad . \tag{9.4}$$

Legen wir das Koordinatensystem derart, daß die ausgezeichnete Achse ($\vec{z}$-Achse) mit der Richtung des Vektors $\vec{p}_2$ zusammenfällt, so ergibt sich nach Ausführung der Winkelintegrationen (wir benützen Hilfsformel (C.1) aus Anhang C):

$$K(b) = (4\pi)^2 \int_0^{\xi} dp_2 \int_{\xi}^{\infty} dp_1 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + b^2} \frac{p_1^2\, p_2^2}{(p_1^2 - p_2^2)^2} \tag{9.5}$$

Durch eine Partialbruchzerlegung kann der Integrand in Gl. (9.5) soweit umgeformt werden, daß sich das Radialintegral über $p_1$ noch vollständig analytisch auswerten läßt. Die benötigten Hilfsformeln und Teilintegrale haben wir im Anhang C unter den Gln. (C.2) bis (C.5) aufgelistet. Das Ergebnis ist:

$$K(b) = -\frac{(4\pi)^2}{b^2} \int_0^{\xi} dp_2 \left\{ \frac{\xi}{2} \frac{p_2^2}{p_2^2 - \xi^2} - \frac{p_2^2}{b^2} \sqrt{b^2 - p_2^2} \left[ \operatorname{arctg}\left( \frac{\xi}{\sqrt{b^2 - p_2^2}} \right) - \frac{\pi}{2} \right] + \left[ \frac{p_2^3}{b^2} - \frac{p_2}{2} \right] \cdot \operatorname{arcth}\left( \frac{\xi}{p_2} \right) \right\} \tag{9.6}$$

Der kritische Term, der jetzt auf direktem Weg eine logarithmische Divergenz an der Fermikante $\xi$ liefert, ist der erste Summand in Gl. (9.6). Die Integration über $p_2$ ergibt nämlich:

$$K(b) = -\frac{(4\pi)^2}{b^2} \frac{\xi}{2} \cdot \left[ p_2 - \frac{\xi}{2} \ln \left| \frac{p_2 + \xi}{p_2 - \xi} \right| \right]_0^{\xi} + \text{unkritische Terme} \tag{9.7}$$

Die Ursache dieser logarithmischen Singularität an der Oberfläche der Fermikugel liegt eindeutig an den beiden Coulombpotentialen (z.B. $W(\vec{x})$ und $W(\vec{y})$ in Gl. (7.39)), die exakt an der Grenzfläche zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen aufeinander treffen. Genauer gesagt handelt es sich um den Zusammenstoß des kurzreichweitigen Anteils desjenigen Coulombpotentials, das von den besetzten Zuständen innerhalb der Fermikugel herkommt und in Gl. (7.39) durch $B_{\vec{p}_2}(\vec{x},\vec{y}) \cdot W(\vec{y})$ repräsentiert wird, mit dem langreichweitigen Coulombschwanz $A_{\vec{p}_1}(\vec{y},\vec{x}) \cdot W(\vec{x})$, welcher von den unbesetzten Zuständen oberhalb der Fermikante stammt.

Das ist aber genau die Differenz der beiden nackten Hamiltonoperatoren des H- und R-Systems, wie man sie zur Lösung des Mehrelektronenproblems z.B. im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung ansetzen würde [32].
Die Funktionaldarstellung (14.3) des NTD-Systems in Bezug auf das nackte Vakuum vereinfacht sich mit Hilfe von Gl. (14.4) zu

$$\Gamma^{o} = e^{i(v^{+}-w)\psi^{+}} \cdot e^{i(w^{+}+v)\psi} \quad . \tag{14.6}$$

Die gesuchte Transformation T muß also gerade den Übergang von $\Gamma$ zu $\Gamma^{o}$ leisten.

Mit diesen Vorbetrachtungen ist es nun einfach, die Transformation T explizit anzugeben. Man findet durch eine rein formale Rechnung den Zusammenhang

$$\Gamma^{o} = e^{vS_{o}w}\, e^{-w^{+}S_{o}v^{+}}\, e^{vS_{o}w}\, \Gamma\, e^{-2vS_{o}w} \quad , \tag{14.7}$$

der sich leicht mit der hier anwendbaren Operatoridentität

$$e^{A}\, e^{B} = e^{[A,B]}\, e^{B}\, e^{A} \tag{14.8}$$

und durch mehrfaches Einfügen des Einheitsoperators gemäß

$$1 = e^{-A} \cdot e^{A} \tag{14.9}$$

beweisen läßt. Da wir im folgenden die Relation (14.7) stets nur in Anwendung auf den v-w-Vakuumzustand, also in der Form

$$\Gamma^{o}\, |o_{vw}\rangle = e^{vS_{o}w}\, e^{-w^{+}S_{o}v^{+}}\, e^{vS_{o}w}\, \Gamma\, |o_{vw}\rangle \tag{14.10}$$

benötigen werden, ergibt sich jetzt aus Gl. (14.10) unmittelbar die Vorschrift für die Rücktransformation:

$$\Gamma^{o}\, |o_{vw}\rangle = T\, \Gamma\, |o_{vw}\rangle \tag{14.11}$$

mit dem Transformationsoperator T, definiert in Gl. (14.2).

qed

Zur Veranschaulichung der Relationen zwischen $\Gamma$, $\Gamma^{o}$ und T und den damit verbundenen Schrödingerproblemen und Funktionalgleichungen haben wir in Abb. 13 die Situation schematisch zusammengefaßt.

Nach Konstruktion zerlegt uns die Rücktransformation T den Differenzhamiltonoperator $\mathbb{B}$ in die Differenz zweier nackter Hamiltonoperatoren. Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Zustandsfunktion $|\Phi_{HR}\rangle$ unter T transformiert. Dazu ist es notwendig, das Transformationsverhalten der Erzeuger $v^{+}$, $w^{+}$ und der Vernichter v,w zu kennen. Unter mehrfacher Anwendung der Operatoridentität

$$e^{A}\, B\, e^{-A} = B + [A,B] + \frac{1}{2!}\,[A,[A,B]] + \ldots \qquad (14.12)$$

die als Spezialfall der allgemeinen Campbell-Baker-Hausdorff-Formel bekannt ist, ergeben sich leicht die folgenden Transformationsformeln:

$$T\, w\, T^{-1} = S_1 w + S_o\, v^{+} \qquad (14.13)$$

$$T\, w^{+}\, T^{-1} = w^{+} S_1 + v\, S_o \qquad (14.14)$$

$$T\, v\, T^{-1} = v\, S_1 - w^{+} S_o \qquad (14.15)$$

$$T\, v^{+}\, T^{-1} = S_1\, v^{+} - S_o\, w \qquad (14.16)$$

Für die Transformation des Zustandsvektors $|\Phi_{HR}\rangle$ aus Gl. (3.12) bedeutet dies

$$|\Phi_{vw}\rangle := T\,|\Phi_{HR}\rangle$$
$$= [\chi_R(-i\,v\,S_1, i\,S_o v^{+})]^{+}\ \chi_H(i\,w^{+}S_1, -i\,S_o w)\ T\,|O_{vw}\rangle \quad , \qquad (14.17)$$

also insbesondere eine Entkopplung der v- und w-Anteile in den Zustandsfunktionen. In Abb. 13 haben wir das Resultat von Gl. (14.17) für das nackte NTD-System, d.h. für die Wahl von $S_o$ und $S_1$ gemäß Gl. (14.4) angegeben.

$$\mathbb{H}_H(\psi^+,\psi)\ \chi_H(\psi^+)|0_\psi\rangle = E_H\ \chi_H(\psi^+)|0_\psi\rangle$$

$$\mathbb{H}_R(\psi^+,\psi)\ \chi_R(\psi^+)|0_\psi\rangle = E_R\ \chi_R(\psi^+)|0_\psi\rangle$$

nacktes Vakuum: $|0_\psi\rangle$

äquivalent

$$\mathbb{B}^0\ |\Phi_{vw}\rangle = \omega\ |\Phi_{vw}\rangle$$

$$\mathbb{B}^0 = \mathbb{H}_H(iw^+, -iw)$$

$$-\mathbb{H}_R(iv^+, -iv)$$

$$|\Phi_{vw}\rangle = \chi_R(iv^+)|0_v\rangle \hat{\otimes} \chi_H(iw^+)|0_w\rangle$$

Vakuum: $|0_{vw}\rangle = |0_v\rangle \hat{\otimes} |0_w\rangle$

makroskopisch

$\Gamma^0$

$$\mathbb{H}_H(\psi^+,\psi)\ \chi_H(\psi^+S_1, S_0\psi)|\Omega_\psi\rangle = E_H\ \chi_H(\psi^+S_1, S_0\psi)|\Omega_\psi\rangle$$

$$\mathbb{H}_R(\psi^+,\psi)\ \chi_R(\psi^+S_1, S_0\psi)|\Omega_\psi\rangle = E_R\ \chi_R(\psi^+S_1, S_0\psi)|\Omega_\psi\rangle$$

physikalisches Vakuum: $|\Omega_\psi\rangle$ (def. durch Gl. (3.6), (3.7))

T

$\Gamma$

$$\mathbb{B}\ |\Phi_{HR}\rangle = \omega\ |\Phi_{HR}\rangle$$

$$\mathbb{B} = \mathbb{H}_H(iw^+S_1 - ivS_0,\ iS_0v^+ - iS_1w)$$

$$-\mathbb{H}_R(iS_0w + iS_1v^+,\ -ivS_1 - iw^+S_0)$$

$$|\Phi_{HR}\rangle = [\chi_R(-ivS_1,\ iS_0w)]^+\ \chi_H(iw^+S_1,\ iS_0v^+)|0_{vw}\rangle$$

Vakuum: $|0_{vw}\rangle = |0_v\rangle \hat{\otimes} |0_w\rangle$

Abb. 13: Zusammenhang zwischen dem erzeugenden Operator $\Gamma$, der Funktionaldarstellung $\Gamma^0$ und der Rücktransformation T.

Zum Abschluß dieser Arbeit besprechen wir jetzt noch die Auswirkungen der Rücktransformation T auf die Berechnung der elektronischen Dichteverteilungsfunktion. Um den Einfluß von T genau zu verstehen, ist es jedoch zunächst einmal erforderlich, die Dichte im nicht-transformierten System konkret anzugeben und dabei den allgemeinen Formalismus zur Bestimmung von Erwartungswerten für Teilchendichteoperatoren zu studieren. Vorgegeben sei im folgenden also ein Elektronenfeld, das mit den Fermioperatoren $w^+$ und w beschrieben wird. Der Teilchendichteoperator ist dann ganz allgemein durch

$$\rho(\vec{r},\sigma) := w_\sigma^+(\vec{r})\; w_\sigma(\vec{r}) \tag{14.18}$$

gegeben [32]. Wir betonen explizit, daß an dieser Stelle unsere erweiterte Einsteinkonvention auszusetzen ist, d.h. über die Variablen $\vec{r}$ und $\sigma$ in Gl. (14.18) wird nicht integriert und nicht summiert. Wir wollen deshalb im weiteren - um der Verwirrung des Lesers vorzubeugen - die Integrationen und Summationen wieder vollständig anschreiben.
Der zu Gl. (14.18) gehörende Erwartungswert für die Elektronendichte ist nun für unseren Fall durch die Vorschrift

$$\overline{\rho(\vec{r},\sigma)} = \langle\Phi_{HR}|\; w_\sigma^+(\vec{r})\; w_\sigma(\vec{r})\; |\Phi_{HR}\rangle \tag{14.19}$$

bestimmt. Damit Gl. (14.19) als Ausdruck einer "Teilchendichte" überhaupt Sinn macht, muß man fordern, daß der Vielelektronenzustand $|\Phi_{HR}\rangle$ normiert ist:

$$\langle\Phi_{HR}|\Phi_{HR}\rangle \overset{!}{=} 1 \tag{14.20}$$

Um die Bedingung (14.20) zu konkretisieren, wollen wir uns noch einmal in Erinnerung rufen, wie der Zustand $|\Phi_{HR}\rangle$ im Rahmen unserer höheren NTD-Approximation zusammengesetzt war. Es ist leicht, eine Fockraumentwicklung des abgebrochenen Zustandsvektors $|\Phi_{HR}\rangle$ anzugeben, da wir ja alle Fünfteilchenwechselwirkungen und höheren Korrelationen in unserer NTD-Approximation vernachlässigt haben (vgl. Abb. 5 aus § 7). Als weitere Vereinfachung

haben wir für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen auch noch die "Quasidreiteilchenfunktion" $h^{o,1}$ unterschlagen, was als eine direkte Folge der Vernachlässigung des Differenzpotentials in den Termen der höheren Näherung zu rechtfertigen war (vgl. Gl. (8.24) und die Bemerkungen am Anfang von § 10). Die Fockraumentwicklung unseres Näherungszustands für $|\Phi_{HR}>$ lautet deshalb in der höheren NTD-Approximation wie folgt:

$$|\Phi_{HR}> \approx |\Phi_{HR}^{(1,1)}> = h^{o,o}\,|\Phi^{o+1,o+o}> + h^{1,o}\,\frac{1}{2!}\,|\Phi^{1+1,o+o}> \qquad (14.21)$$

Die Vektoren $|\Phi^{m+1,m'+o}>$ bezeichnen dabei die Basiszustände des Einzentrenproblems aus Gl. (4.1). Die Forderung (14.20) ist damit genau dann erfüllt, wenn wir vom Zustand $|\Phi_{HR}>$ zu

$$|\tilde{\Phi}_{HR}> := \left[|h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!}\,|h^{1,o}|^2\right]^{-1/2} \cdot |\Phi_{HR}> \qquad (14.22)$$

übergehen. Der Erwartungswert der Elektronendichteverteilung aus Gl. (4.19) wird dann zu

$$\overline{\rho(\vec{r},\sigma)} = \left[|h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!}\,|h^{1,o}|^2\right]^{-1} \cdot \left\{ h^{o,o*}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix} h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix} \right. \qquad (14.23)$$

$$\left. + \sum_{\sigma_2\sigma_3} \int d^3z_2\; d^3z_3\; h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{r}\;\vec{z}_2\;\vec{z}_3\\ \sigma\;\sigma_2\;\sigma_3\end{pmatrix} \cdot h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{r}\;\vec{z}_2\;\vec{z}_3\\ \sigma\;\sigma_2\;\sigma_3\end{pmatrix} \right\} .$$

Gemäß der Philosphie, die dem NTD-Verfahren zugrunde liegt, erwarten wir natürlich, daß der Hauptbeitrag zur Elektronendichte in Gl. (14.23) von der Einteilchenwellenfunktion $h^{o,o}$ herrührt. Deren Radialverteilung kennen wir aber bereits, denn am Ende von § 13 haben wir ja genau den Ausdruck

$$\int h^{o,o*}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix} \cdot h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix}\; \vec{r}^{\,2}\; d\Omega_r \qquad (14.24)$$

berechnet und in Abb. 12 graphisch dargestellt. Auf die Untersuchung des zweiten Summanden in Gl. (14.23) werden wir in Kürze zurückkommen.

Wenden wir uns nun der Dichteverteilung im rücktransformierten System zu, also der Berechnung des Ausdrucks

$$\overline{\rho_T(\vec{r},\sigma)} = \langle T\,\tilde{\Phi}_{HR}|\; w_\sigma^+(\vec{r})\; w_\sigma(\vec{r})\;|T\,\tilde{\Phi}_{HR}\rangle \quad . \tag{14.25}$$

Die zu Gl. (14.20) analoge Forderung lautet jetzt

$$\langle T\,\tilde{\Phi}_{HR}|\; T\,\tilde{\Phi}_{HR}\rangle \stackrel{!}{=} 1 \; . \tag{14.26}$$

Unter Verwendung der Relationen (14.13) bis (14.16) sowie unter Ausnützung der Invarianzeigenschaften der Wellenfunktionen $h^{m,m'}$ unter den Projektoren $S_o$ und $S_1$ (vgl. Anhang A) ergibt sich:

$$\langle T\,\tilde{\Phi}_{HR}|T\,\tilde{\Phi}_{HR}\rangle = \langle O_{vw}|T^+T|O_{vw}\rangle \tag{14.27}$$

Die Normierungsforderung (14.26) ist daher genau dann erfüllt, wenn wir den Operator T durch den normerhaltenden Operator

$$\tilde{T} := \langle O_{vw}|T^+T|O_{vw}\rangle^{-1/2} \cdot T \tag{14.28}$$

ersetzen und die Rücktransformation der Zustände sowie insbesondere die Berechnung der Dichte in Gl. (14.25) nun mit $\tilde{T}$ anstelle von T vornehmen. Wir definieren also:

$$|\tilde{T}\,\tilde{\Phi}_{HR}\rangle := \langle O_{vw}|T^+T|O_{vw}\rangle^{-1/2} \cdot \left[\,|h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!}|h^{1,o}|^2\,\right]^{-1/2} \cdot |T\,\Phi_{HR}\rangle \tag{14.29}$$

Es ist ganz interessant, sich die Bedeutung des Normierungsfaktors in Gl. (14.28) klarzumachen. Mit Hilfe der Formel (14.8) läßt sich nämlich die Norm $\langle T\,O_{vw}|T\,O_{vw}\rangle$ des transformierten Vakuumzustands leicht berechnen und ergibt:

$$\begin{aligned}\langle O_{vw}|T^+T|O_{vw}\rangle &= \langle O_{vw}|e^{[-vS_ow,w^+S_ov^+]}\;|O_{vw}\rangle \\ &= e^{-2\int d^3x\; S_o(\vec{x},\vec{x})}\end{aligned} \tag{14.30}$$

Der Faktor 2 im Exponenten folgt aus einer Summation über die beiden Spineinstellungen im Kommutator aus Gl. (14.30). Im Rahmen unserer Elektronengasnäherung aus § 8 erhalten wir dann mit

Hilfe der Gln. (8.11) und (8.21) für $S_o(\vec{x},\vec{x})$ den Ausdruck

$$S_o(\vec{x},\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \; \Theta(\xi - |\vec{k}|) \quad , \tag{14.31}$$

also die für den Fall des Elektronengasmodells konstante Dichte der Valenzbandelektronen des Metalls:

$$S_o(\vec{x},\vec{x}) = \frac{\xi^3}{6\pi^2} =: n_o \tag{14.32}$$

Der Exponent in Gl. (14.30) liefert deshalb (unter Berücksichtigung der beiden Spinrichtungen) genau die Gesamtteilchenzahl N der Leitungsbandelektronen des Wirtskristalls und der neue Transformationsoperator $\tilde{T}$ wird zu

$$\tilde{T} = e^{N/2} \cdot T \quad . \tag{14.33}$$

Physikalisch erscheint es uns durchaus plausibel, daß man für den makroskopischen Übergang von der Valenzbanddarstellung zurück in die nackte Fockraumdarstellung mit einem (makroskopischen) Faktor der Art $e^{N/2}$ normieren muß.

Nach diesen Vorüberlegungen ist es jetzt nur noch eine Fleißarbeit, die Dichte im transformierten System auszurechnen. Mit den Gln. (14.25) und (14.29) gilt:

$$\begin{aligned}
\overline{\rho_{\tilde{T}}} &= \langle \tilde{\Phi}_{HR} \; \tilde{T}^+ w^+ w \tilde{T} \; | \tilde{\Phi}_{HR} \rangle \\
&= \Big\{ h^{o,o*} \cdot h^{o,o} \cdot \langle O_{vw} | \; S_1 w \, T^+ w^+ w \, T \, w^+ \, S_1 \; | O_{vw} \rangle \\
&+ h^{1,o*} \cdot h^{1,o} \cdot \frac{1}{2!} \frac{1}{2!} \langle O_{vw} | \; S_o^* v \, S_1 w \, S_1 w \, T^+ w^+ w \, T \, w^+ S_1 \, w^+ S_1 \, v^+ S_o^* \; | O_{vw} \rangle \Big\} \cdot \\
&\cdot \left[ |h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!} |h^{1,o}|^2 \right]^{-1} \cdot \langle O_{vw} | T^+ T | O_{vw} \rangle^{-1}
\end{aligned} \tag{14.34}$$

Die Berechnung der Erwartungswerte in Gl. (14.34) ist mit den Relationen (14.13) bis (14.16) und einigen daraus leicht ableitbaren Beziehungen elementar durchführbar und liefert:

$$
\begin{aligned}
\overline{\rho_{\tilde{T}}(\vec{r},\sigma)} = & \left[|h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!}|h^{1,o}|^2\right]^{-1} \cdot \Bigg\{ h^{o,o*}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix} h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{r}\\ \sigma\end{pmatrix} \\
& + \Bigg[\sum_s \int d^3z\; h^{o,o*}\begin{pmatrix}\vec{z}\\ s\end{pmatrix}\; h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{z}\\ s\end{pmatrix}\Bigg] \cdot S_o(\vec{r},\vec{r})\,\delta_{\sigma\sigma} \\
& + \sum_{\sigma_2\sigma_3} \int d^3z_2\; d^3z_3\; h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{r} & \vec{z}_2 & \vec{z}_3\\ \sigma & \sigma_2 & \sigma_3\end{pmatrix}\; h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{r} & \vec{z}_2 & \vec{z}_3\\ \sigma & \sigma_2 & \sigma_3\end{pmatrix} \qquad (14.35) \\
& + \Bigg[\frac{1}{2!}\sum_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3} \int d^3z_1\; d^3z_2\; d^3z_3\; h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_3\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3\end{pmatrix} h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{z}_3\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3\end{pmatrix}\Bigg] \cdot S_o(\vec{r},\vec{r})\,\delta_{\sigma\sigma} \\
& - \frac{1}{2!}\sum_{\sigma_1\sigma_2} \int d^3z_1\; d^3z_2\; h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix} h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix} \Bigg\}
\end{aligned}
$$

Analysieren wir die einzelnen Summanden in Gl. (14.35): Der erste Term stellt genau die Dichte des Einteilchenzustands aus dem nicht-transformierten System dar und kann gemeinsam mit der dritten Zeile, die die Elektronendichte des Dreiteilchenzustands repräsentiert, mit Hilfe von Gl. (14.23) zur Gesamtdichteverteilung $\overline{\rho(\vec{r},\sigma)}$ der ursprünglichen Zustandsfunktion (d.h. vor Anwendung der Rücktransformation) zusammengefaßt werden. Auch der zweite und der vierte Summand in Gl. (14.35) können wesentlich vereinfacht werden, da die dort auftretenden Vorfaktoren sich exakt gegen den Normierungsnenner wegheben. Beide Terme zusammen liefern also im Elektronengasmodell genau den konstanten Untergrund $S_o(\vec{r},\vec{r})$ der Fermisee-Elektronen des Metalls (vgl. Gl. (14.32)). Bei dem letzten Term in Gl. (14.35) handelt es sich um den Einfluß des Antiteilchens aus unserem Elektron-Loch-Paar des H-Systems auf die gesamte Elektronendichteverteilung. Daß wir es dort mit einer Art "Lochdichte" zu tun haben, schließen wir zum einen aus dem negativen Vorzeichen im Vergleich zu den vorigen Termen, und zum anderen aus der Tatsache, daß über die beiden Elektronenkoordinaten $\vec{z}_1$, $\vec{z}_2$ integriert wird, nicht aber über die Lochkoordinate. Zusammengefaßt erhalten wir also:

$$\overline{\rho_{\tilde{T}}(\vec{r},\sigma)} = \overline{\rho(\vec{r},\sigma)} + S_o(\vec{r},\vec{r})\delta_{\sigma\sigma} - \left[|h^{o,o}|^2 + \frac{1}{2!}|h^{1,o}|^2\right]^{-1} \cdot$$
$$\cdot\left[\frac{1}{2}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\int d^3z_1 \int d^3z_2\, h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix} h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix}\right] \qquad (14.36)$$

Als Endergebnis wollen wir somit festhalten, daß infolge der Rücktransformation die Elektronendichteverteilung der nicht-transformierten Zustände in zweierlei Hinsicht korrigiert werden muß: Einerseits ist der konstante Untergrund der Metallelektronendichte zu addieren und andererseits gibt es auch negative Beiträge zur Dichte, die an gewissen Stellen $\vec{r}$ mit Sicherheit zu einer Verminderung der Elektronendichte führen werden.

Leider ist es keineswegs trivial, den Beitrag der Dreiteilchenwellenfunktion $h^{1,o}$ zur radialen Dichteverteilung in Gl. (14.36) bzw. (14.23) anzugeben. Wir kennen nämlich nur die Einteilchenfunktion $h^{o,o}$ und müssen uns deshalb die Dreiteilchenfunktion $h^{1,o}$ erst mühsam über den Zusammenhang (10.13) erarbeiten. Der Ansatz für die Lochdichte in Gl. (14.36) lautet dann:

$$\frac{1}{2}\, h^{1,o*}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix} h^{1,o}\begin{pmatrix}\vec{z}_1 & \vec{z}_2 & \vec{r}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma\end{pmatrix} \qquad (14.37)$$
$$= \frac{1}{2}\left[G^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{r};\vec{y}_1,\vec{y}_2,\vec{y}_3)B^{1,o}_{o,o}\begin{pmatrix}\vec{y}_1 & \vec{y}_2 & \vec{y}_3 & ; & \vec{z}\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma & ; & s\end{pmatrix} h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{z}\\ s\end{pmatrix}\right]^* \cdot$$
$$\cdot\left[G^{1,o}(\vec{z}_1,\vec{z}_2,\vec{r};\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3)B^{1,o}_{o,o}\begin{pmatrix}\vec{x}_1 & \vec{x}_2 & \vec{x}_3 & ; & \vec{z}'\\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma & ; & s'\end{pmatrix} h^{o,o}\begin{pmatrix}\vec{z}'\\ s'\end{pmatrix}\right]$$

Dabei ist über alle Variablen zu integrieren bzw. zu summieren mit Ausnahme von $\vec{r}$ und $\sigma$. Wir können nun die Greenfunktion aus Gl. (10.14), das Übergangsmatrixelement $B^{1,o}_{o,o}$ aus Gl. (7.25) und die Einelektronenwellenfunktion $h^{o,o}$ gemäß Gl. (12.5) einsetzen und erhalten analog zum Elektronengasmodell unserer höheren Näherung in Gl. (12.1) vier Spur- und vier Austauschterme. Die einzelnen Summanden sind aber nicht identisch mit den Spur- und Austauschtermen der Matrix HN der höheren Näherung (vgl. Anhang D), was man schon daran erkennen kann, daß in Gl. (14.37) zwei

Greenfunktionsnenner aufeinander treffen, in den Matrixelementen der höheren Näherung die Greenfunktion jedoch nur einmal auftaucht. Wir ersparen uns die Arbeit, die vollständige Gleichung anzugeben und zeigen repräsentativ nur den einfachsten Spurterm auf (entspricht Spurterm 1 in Gl. (12.1)):

$$SP1 = \frac{1}{(2\pi)^6}\left(\frac{m\,e^2}{\hbar^2\,\pi^2}\right)^2 \sum_{l_o n_o m_o} \sum_{lnm} b^*_{l_o n_o m_o}\, b_{lnm} \cdot$$

$$\cdot \int d^3z \int d^3z' \int d^3p_1 \int d^3p_2 \int d^3p_3 \int d^3q \; \frac{g_{\vec{p}_1} \cdot f_{\vec{p}_2} \cdot g_{\vec{p}_3} f_{\vec{q}}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{p}_2^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot \frac{e^{i\vec{r}\cdot(\vec{p}_2 - \vec{q})}}{\vec{p}_1^{\,2} - \vec{q}^{\,2} + \vec{p}_3^{\,2} - \mu} \cdot$$

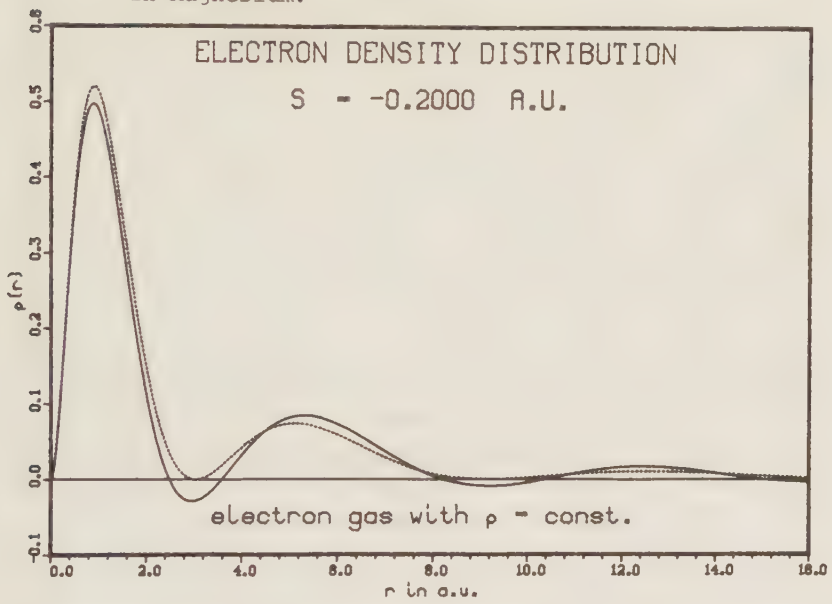
$$\cdot\; 2\, \chi^*_{l_o n_o m_o}(\vec{z},\sigma) e^{i\vec{p}_3\cdot\vec{z}} \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2 + \alpha^2} \frac{1}{|\vec{p}_1 - \vec{q}|^2 + \beta^2} e^{-i\vec{p}_3\cdot\vec{z}'} \chi_{lnm}(\vec{z}', \cdot$$

(14.38)

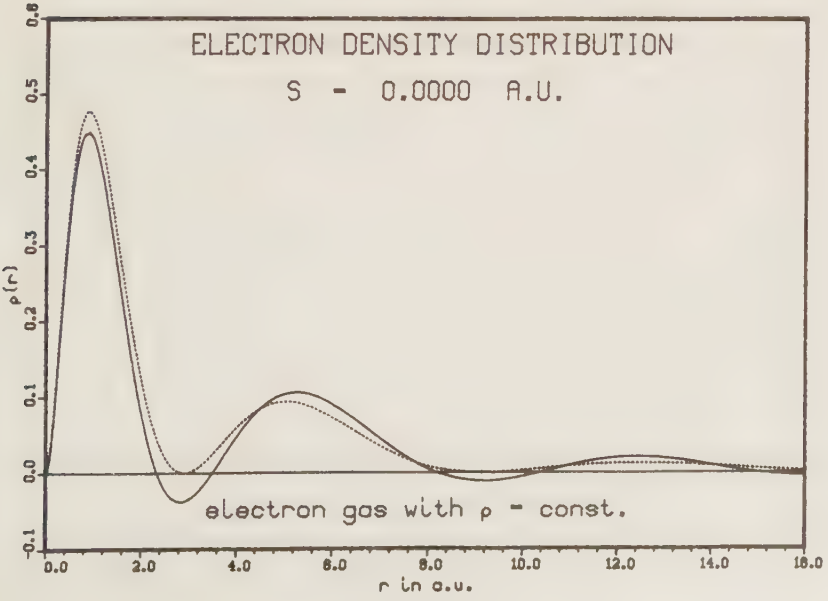
Durch verschiedene Abschätzungen und Näherungsannahmen (u.a. eine RPA) ist es uns gelungen, die in Gl. (14.38) und den übrigen Termen auftretenden Integrale auf einen ähnlichen Typ zurückzuführen, wie wir ihn bereits in den Teilmatrizen der höheren Näherung berechnet hatten (vgl. Anhang D). Das Ergebnis der numerischen Auswertung für die rücktransformierte radiale Elektronendichteverteilung haben wir in den Kurven in Abb. 14 dargestellt. Aufgezeichnet ist dabei die induzierte radiale Elektronendichteverteilung, wie sie sich aus Gl. (14.36) unter Berücksichtigung des konstanten Elektronengasuntergrunds und unter Mitnahme der Dreiteilchen Korrelationen ergibt. Die Gitterauslenkung s des Magnesiumkristalls wird als Parameter mitgeführt. Gestrichelt eingetragen ist zum Vergleich jeweils noch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die wir aus der Einteilchenwellenfunktion $h^{o,o}$ in § 13 erhalten hatten (vgl. Abb. 12).

Abb. 14: Die effektive radiale Elektronendichteverteilung (durchgezogene Linie) im Vergleich mit der von der Einteilchenwellenfunktion induzierten Dichteverteilung (gestrichelte Linie) für verschiedene Werte der Gitterauslenkung s in Magnesium.

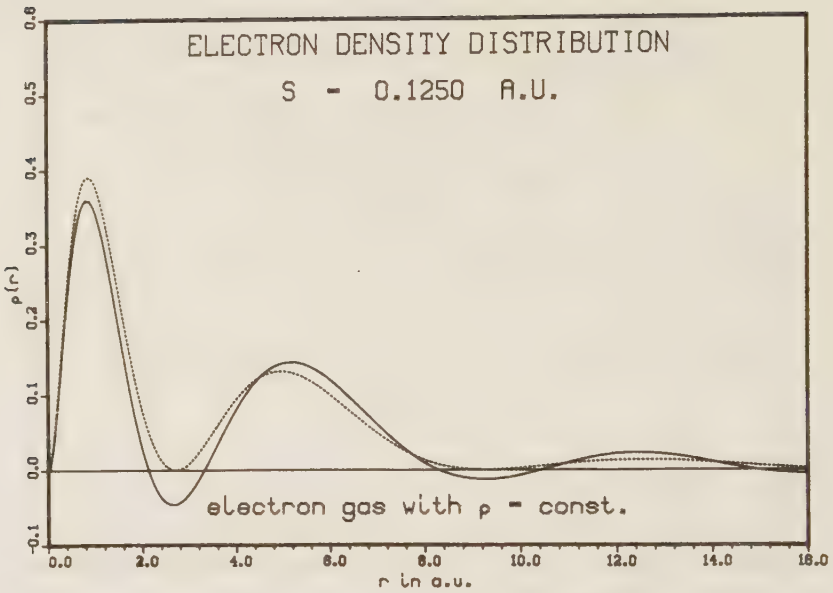
a)



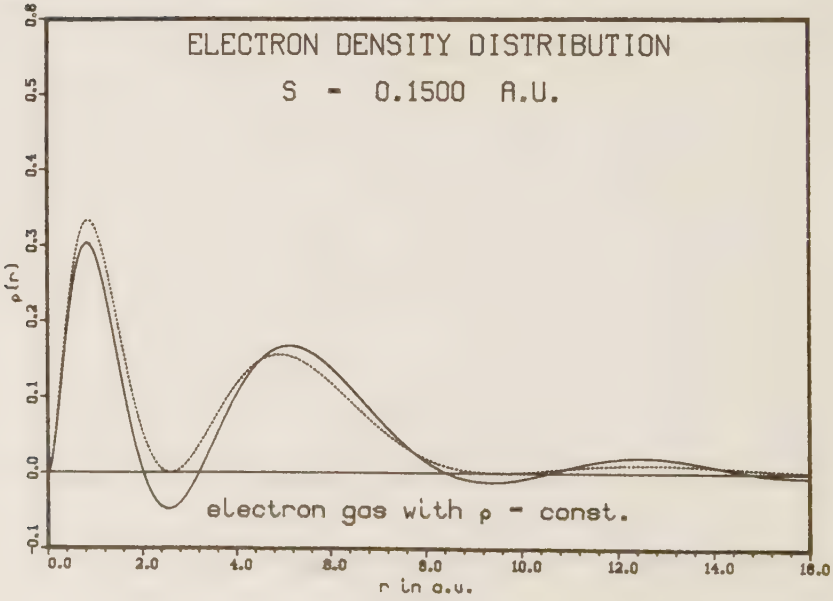

b)



c)


ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION
S - 0.1250 A.U.
ρ(r)
electron gas with ρ - const.
r in a.u.

d)


ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION
S - 0.1500 A.U.
ρ(r)
electron gas with ρ - const.
r in a.u.

Man erkennt sehr schön, daß infolge der Dreiteilchenwechselwirkungen das Hauptmaximum in der Elektronendichteverteilung deutlich abgesenkt wird, während die Nebenmaxima sichtbar ansteigen und zu größeren Radien hin verschoben werden. Das bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wasserstoffelektrons außerhalb des Tetraeders als Folge der Dreiteilchenkorrelationen zunimmt. Insbesondere findet man auch bei großen Abständen vom Proton ($r \approx 12.5\ a_o$) eine immer noch von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zusatzelektrons. Zwischen den einzelnen Maxima der Dichtefunktion gibt es Stellen, an denen das Wasserstoffelektron gewissermaßen "in den Fermisee der Metallelektronen eintaucht". Die "Tiefe" dieser Minima ist umso größer, je weiter wir die nächsten Tetraedernachbarn nach außen drücken (vgl. $s = -0.2\ a_o$ und $s = +0.15\ a_o$). Solche Ladungsdichteoszillationen, die in den Fermisee hineinreichen, sind im Zusammenhang mit der Untersuchung von Metallhydriden erstmals von NØRSKOV [54] am Beispiel von Aluminium berechnet worden. NØRSKOV benutzte eine Kombination aus Dichtefunktionaltheorie und Greenfunktionsmethode und konnte damit die induzierte Dichte einer Wasserstoffstörstelle im "jellium"-Modell angeben. Unser Ergebnis stimmt qualitativ gut mit den Resultaten von NØRSKOV überein, bringt aber in zweierlei Hinsichten noch eine Ergänzung mit sich: Zum einen erlauben uns die Kurven aus Abb. 14, den genauen Einfluß von Dreiteilchenkorrelationen abzulesen, und zum anderen besitzen wir die Möglichkeit, je nach vorgegebener Wirtsgitterverzerrung - die z.B. durch das Experiment bestimmbar ist [5] - die zugehörige radiale Elektronendichteverteilung auszurechnen.

# ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das System "Metall-Wasserstoff" kann durch einen doppelt adiabatischen Lösungsansatz in ein elektronisches und ein elastisches Subsystem zerlegt werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich eingehend mit dem daraus resultierenden elektronischen Problem einer isolierten Wasserstoffstörstelle im Metallkristall.

Da man sich in der Praxis hauptsächlich für die sogenannte "Speicherenergie", d.h. die Differenz zwischen hydriertem und dehydriertem Zustand des Metalls interessiert, wird zur Lösung des elektronischen Problems das Neue Tamm-Dancoff (NTD-) Verfahren herangezogen. Dieser Formalismus erlaubt es, Energieeigenwertdifferenzen näherungsweise zu bestimmen und durch sukzessive Hinzunahme von Mehrteilchenkorrelationen ständig zu verbessern. Die niedrigste NTD-Approximation führt in nichtrelativistischen Vielteilchensystemen im wesentlichen auf die bekannte Hartree-Fock-Theorie. Die nächst höhere NTD-Näherung liefert für unseren Fall ein System aus drei gekoppelten Eigenwertgleichungen, die einzeln jeweils eine Verknüpfung zwischen Einelektronen- und Dreiteilchenzuständen beinhalten. Mit Hilfe einer Greenfunktion, die einen Teil des zugrunde liegenden funktionalen Hamiltonoperators invertiert, lassen sich die Dreiteilchenwellenfunktionen näherungsweise auf Einelektronenfunktionen zurückführen. Als Resultat der höheren NTD-Approximation erhält man dann eine komplizierte, nichtlineare Einteilchenschrödingergleichung, bei welcher die Dreiteilchenkorrelationseffekte sämtlich in den Zusatzpotentialen versteckt sind. Diese Gleichung enthält noch eine ganze Reihe logarithmischer Singularitäten, die für Metalle charakteristisch sind und genau an der Oberfläche der Fermikugel, d.h. an der Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen liegen. Durch eine Verbesserung des Inversionsverfahrens und eine anschließende "random phase approximation" (RPA) gelingt es, eine dielektrische Funktion zu finden, welche die langreich-

weitigen Coulombpotentiale abschirmt und damit die Divergenzen beseitigt. Behandelt man die Leitungselektronen des Wirtskristalls als homogenes Elektronengas, so läßt sich die nichtlineare Integrodifferentialgleichung der höheren NTD-Näherung in ein nichtlineares, algebraisches Eigenwertproblem umformulieren. Eine Entwicklung der Einteilchenwellenfunktion nach Wasserstoffunktionen zusammen mit einer Abbruchbedingung für diese Entwicklung gestattet dann eine numerische Lösung des Problems.

Als Ergebnis erhält man den elektronischen Energiedifferenzeigenwert eines interstitiell gelösten Wasserstoffzusatzelektrons als Funktion der radialsymmetrisch angenommenen Gitterauslenkung der nächsten Wirtskristallnachbarn des auf einem Zwischengitterplatz lokalisierten Wasserstoffprotons. Die numerischen Rechnungen werden am Beipiel von Magnesium durchgeführt. Es zeigt sich, daß der Grundzustand des Wasserstoffelektrons ein gebundener Zustand ist mit einer Energie, die für vernünftige Gitterauslenkungen im Bereich zwischen -0.3 Rydberg und -0.05 Rydberg liegt und daß die Bindungsfestigkeit infolge der höheren NTD-Näherung durchschnittlich um ungefähr 10% bis 20% verstärkt wird. Aus der radialen Elektronendichteverteilung ist zu entnehmen, daß sich das Überschußelektron vorwiegend in einer Umgebung seines Wasserstoffprotons aufhält, mit zunehmender Aufweitung des Metallgitters und als Folge der Dreiteilchenkorrelationen aber auch immer mehr in den Fermisee der Valenzbandelektronen eintaucht.

Es gibt einige Problembereiche, die erst durch zukünftige Untersuchungen geklärt werden können. Eine der wichtigsten Aufgaben besteht darin, die Gitterauslenkung der nächsten Wirtskristallnachbarn, welche für unseren Fall Tetraederkonfiguration aufweisen und bisher nur in der niedrigsten NTD-Näherung berücksichtigt wurden, auch in die höhere Approximation mitaufzunehmen und die Rechnungen vielleicht sogar auf die übernächsten Nachbarn auszudehnen. Ein zweiter Punkt betrifft die explizite Berechnung der Dreiteilchenzustandsfunktionen, welche in dieser Arbeit nur unter einschneidenden Näherungsannahmen und Zuge-

ständnissen möglich war. Interessant wäre es auch, die höhere Näherung im Zusammenhang mit der Wechselwirkung mehrerer Wasserstoffzentren zu testen. Schließlich und endlich werden die numerischen Probleme, die bei der Berechnung gewisser Matrixelemente und bei der iterativen Lösung unserer nichtlinearen Gleichung aufgetreten sind, sich wohl erst dann wirklich befriedigend behandeln lassen, wenn die vorliegenden Programme auf den zukünftig hoffentlich wesentlich schnelleren Rechenmaschinen implementiert werden können.

ANHANG A : Invarianz der Greenfunktion $G_o^{\nu,\nu'}$ und der Wellenfunktion $h^{\nu,\nu'}$ unter den Projektoren $S_o$ und $S_1$

Wir zeigen die in den Gln. (5.8) und (5.19) benützten Relationen, die besagen, daß jede passende Kombination der Projektoren $S_o$ und $S_1$ sowohl von der Greenfunktion $G_o^{\nu,\nu'}$ als auch von der Wellenfunktion $h^{\nu,\nu'}$ verschluckt wird. In ausgeschriebener Form lauten die

Behauptungen:

$$
\begin{aligned}
\text{i)}\quad & S_1(\vec{x}_1,\vec{y}_1)\cdots S_1(\vec{x}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J})\cdot S_o^*(\vec{x}_1',\vec{y}_1')\cdots S_o^*(\vec{x}_{\nu'},\vec{y}_{\nu'})\cdot S_1^*(\vec{x}_1'',\vec{y}_1'')\cdots \\
& \cdots S_1^*(\vec{x}_{\nu'+J'}'',\vec{y}_{\nu'+J'}'')\cdot S_o(\vec{x}_1''',\vec{y}_1''')\cdots S_o(\vec{x}_{\nu'}''',\vec{y}_{\nu'}''')\cdot \\
& \cdot G_o^{\nu,\nu'}(J,J'\,|\,\vec{y}_1\cdots\vec{y}_{\nu+J}\;\vec{y}_1'\cdots\vec{y}_{\nu}'\;\vec{y}_1''\cdots\vec{y}_{\nu'+J'}''\;\vec{y}_1'''\cdots\vec{y}_{\nu'}''';\\
& \qquad \vec{z}_1\cdots\vec{z}_{\nu+J}\;\vec{z}_1'\cdots\vec{z}_{\nu}'\;\vec{z}_1''\cdots\vec{z}_{\nu'+J'}''\;\vec{z}_1'''\cdots\vec{z}_{\nu'}''') \\
& = G_o^{\nu,\nu'}(J,J'\,|\,\vec{x}_1\cdots\vec{x}_{\nu+J}\;\vec{x}_1'\cdots\vec{x}_{\nu}'\;\vec{x}_1''\cdots\vec{x}_{\nu'+J'}''\;\vec{x}_1'''\cdots\vec{x}_{\nu'}''';\\
& \qquad \vec{z}_1\cdots\vec{z}_{\nu+J}\;\vec{z}_1'\cdots\vec{z}_{\nu}'\;\vec{z}_1''\cdots\vec{z}_{\nu'+J'}''\;\vec{z}_1'''\cdots\vec{z}_{\nu'}''')
\end{aligned}
\tag{A.1}
$$

$$
\begin{aligned}
\text{ii)}\quad & S_1(\vec{x}_1,\vec{y}_1)\cdots S_1(\vec{x}_{\nu+J},\vec{y}_{\nu+J})\cdot S_o^*(\vec{x}_1',\vec{y}_1')\cdots S_o^*(\vec{x}_{\nu}',\vec{y}_{\nu}')\cdot S_1^*(\vec{x}_1'',\vec{y}_1'')\cdots \\
& \cdots S_1^*(\vec{x}_{\nu'+J'}'',\vec{y}_{\nu'+J'}'')\cdot S_o(\vec{x}_1''',\vec{y}_1''')\cdots S_o(\vec{x}_{\nu'}''',\vec{y}_{\nu'}''')\cdot \\
& \cdot h^{\nu,\nu'}\left(J,J'\,\middle|\,\begin{matrix}\vec{y}_1\cdots\vec{y}_{\nu+J}&\vec{y}_1'\cdots\vec{y}_{\nu}'&\vec{y}_1''\cdots\vec{y}_{\nu'+J'}''&\vec{y}_1'''\cdots\vec{y}_{\nu'}'''\\ s_1\cdots s_{\nu+J}&s_1'\cdots s_{\nu}'&s_1''\cdots s_{\nu'+J'}''&s_1'''\cdots s_{\nu'}'''\end{matrix}\right) \\
& = h^{\nu,\nu'}\left(J,J'\,\middle|\,\begin{matrix}\vec{x}_1\cdots\vec{x}_{\nu+J}&\vec{x}_1'\cdots\vec{x}_{\nu}'&\vec{x}_1''\cdots\vec{x}_{\nu'+J'}''&\vec{x}_1'''\cdots\vec{x}_{\nu'}'''\\ s_1\cdots s_{\nu+J}&s_1'\cdots s_{\nu}'&s_1''\cdots s_{\nu'+J'}''&s_1'''\cdots s_{\nu'}'''\end{matrix}\right)
\end{aligned}
\tag{A.2}
$$

Beweis: Für das folgende orientieren wir uns an der Kurzschreibweise aus § 4 und § 5, insbesondere an den Gln. (4.2) und (5.7). Mit unserem Operatoransatz (5.4) für die Greenfunktion $g_o^{M+J,M'+J'}$ erhalten wir dann aus Gl. (5.1):

$$
\begin{aligned}
& \sum_{m=0}^{M}\sum_{m'=0}^{M'}\frac{1}{(m+J)!\,m!\,(m'+J')!\,m'!}\,\Big|\,\dot\Phi^{m+J,m'+J'}\binom{Y}{G}\Big\rangle\, G_o^{m,m'}(J,J'\,|\,Y;Z)\cdot \\
& \cdot\Big\langle\dot\Phi^{m+J,m'+J'}\binom{Z}{G}\,\Big|\,\mathcal{P}^{M+J,M'+J'}(\mathcal{B}_o-\omega\cdot 1)\,\mathcal{P}^{M+J,M'+J'}\,\Big|\,\Phi_{HR}^{(M,M')}\Big\rangle \\
& \qquad = \mathcal{P}^{M+J,M'+J'}\,\Big|\,\Phi_{HR}^{(M,M')}\Big\rangle
\end{aligned}
\tag{A.3}
$$

Projizieren wir nun von links mit dem Basisvektor $\langle\Phi^{\nu+J,\nu'+J'}\binom{X}{S}|$, wobei $\nu \le M$ und $\nu' \le M'$ ist, so ergibt sich aus Gl. (A.3) wegen der Relation

$$\left\langle \Phi^{\nu+\delta,\nu'+\delta'}\left(\begin{matrix}x\\ s\end{matrix}\right) \middle| \Phi^{m+\delta,m'+\delta'}\left(\begin{matrix}y\\ \sigma\end{matrix}\right)\right\rangle = (m+\delta)!\, m!\,(m'+\delta')!\, m'! \cdot \tag{A.4}$$
$$\cdot \hat{\xi}_+(\vec{x},\vec{y})\cdot\hat{\xi}_0^*(\vec{x}',\vec{y}')\cdot\hat{\xi}_+^*(\vec{x}'',\vec{y}'')\cdot\hat{\xi}_0(\vec{x}''',\vec{y}''')\cdot \delta_{m,\nu}\,\delta_{m',\nu'}\,\delta_{\sigma,s}$$

die Gleichung:

$$\hat{\xi}_+(\vec{x},\vec{y})\cdot\hat{\xi}_0^*(\vec{x}',\vec{y}')\cdot\hat{\xi}_+^*(\vec{x}'',\vec{y}'')\cdot\hat{\xi}_0(\vec{x}''',\vec{y}''')\, s_\sigma^{\nu,\nu'}(\delta,\delta'|y,z)\, Q\left(\begin{matrix}z\\ s\end{matrix}\middle|h\right)$$
$$= h^{\nu,\nu'}\left(\delta,\delta'\middle|\begin{matrix}x\\ s\end{matrix}\right) \tag{A.5}$$

Dabei ist Q($\frac{z}{s}$|h) durch Gl. (5.6) definiert.
Multiplizieren wir Gl. (A.5) von links mit

$$\hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\cdot\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\cdot\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\cdot\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')$$

und integrieren natürlich über alle x, so entsteht folgende Beziehung:

$$\hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')\cdot \tag{A.6}$$
$$\cdot\hat{\xi}_+(\vec{x},\vec{y})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{x}',\vec{y}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{x}'',\vec{y}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{x}''',\vec{y}''')\, s_\sigma^{\nu,\nu'}(\delta,\delta'|y,z)\, Q\left(\begin{matrix}z\\ s\end{matrix}\middle|h\right)$$
$$= \hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')\, h^{\nu,\nu'}\left(\delta,\delta'\middle|\begin{matrix}x\\ s\end{matrix}\right)$$

Wegen der Projektoreigenschaft (3.3) können wir die linke Seite von Gl. (A.6) zusammenfassen zu

$$\hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{y})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{y}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{y}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{y}''')\, s_\sigma^{\nu,\nu'}(\delta,\delta'|y,z)\, Q\left(\begin{matrix}z\\ s\end{matrix}\middle|h\right),$$

was wegen Gl. (A.5) identisch ist mit $h^{\nu,\nu'}(J,J'|\frac{u}{s})$. Die Behauptung (A.2) ist also mit Gl. (A.6) direkt bewiesen:

$$h^{\nu,\nu'}\left(\delta,\delta'\middle|\begin{matrix}u\\ s\end{matrix}\right) \overset{(A.6)}{=} \hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')\, h^{\nu,\nu'}\left(\delta,\delta'\middle|\begin{matrix}x\\ s\end{matrix}\right) \tag{A.7}$$

Die Behauptung (A.1) erhalten wir ganz analog: Wegen Gl. (A.7) ist die rechte Seite von Gl. (A.6) identisch mit $h^{\nu,\nu'}(J,J'|\frac{u}{s})$. Aufgrund von Gl. (A.5) folgt damit:

$$\hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')\, s_\sigma^{\nu,\nu'}(\delta,\delta'|x,z)\, Q\left(\begin{matrix}z\\ s\end{matrix}\middle|h\right)$$
$$\overset{(A.5)}{=} h^{\nu,\nu'}\left(\delta,\delta'\middle|\begin{matrix}u\\ s\end{matrix}\right) \tag{A.8}$$
$$\overset{(A.6)}{=} \hat{\xi}_+(\vec{u},\vec{x})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{u}',\vec{x}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{u}'',\vec{x}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{u}''',\vec{x}''')\cdot$$
$$\cdot\hat{\xi}_+(\vec{x},\vec{y})\,\hat{\xi}_0^*(\vec{x}',\vec{y}')\,\hat{\xi}_+^*(\vec{x}'',\vec{y}'')\,\hat{\xi}_0(\vec{x}''',\vec{y}''')\, s_\sigma^{\nu,\nu'}(\delta,\delta'|y,z)\, Q\left(\begin{matrix}z\\ s\end{matrix}\middle|h\right)$$

Der Vergleich der ersten Zeile aus Gl. (A.8) mit der letzten Zeile in Gl. (A.8) zeigt die Behauptung (A.1):

$$G_0^{\nu,\nu'}(J,J'|x;z) = \hat{\zeta}_1(\vec{x},\vec{y})\,\hat{\zeta}_0^{*}(\vec{x}',\vec{y}')\,\hat{\zeta}_1^{*}(\vec{x}'',\vec{y}'')\,\hat{\zeta}_0(\vec{x}''',\vec{y}''')\,G_0^{\nu,\nu'}(J,J'|y;z) \tag{A.9}$$

Damit haben wir den Beweis der Aussagen i) und ii) in allen Teilen erbracht. qed

Als Spezialfall (man setze J = 1, J' = 0 und $\nu = \nu' = 0$) ergibt sich aus Gl. (A.2) unmittelbar die

Folgerung: $$\zeta_1(\vec{x}_1,\vec{y}_1)\,h^{0,0}\left(1,0\,\middle|\,\frac{\vec{y}_1}{\sigma_1}\right) = h^{0,0}\left(1,0\,\middle|\,\frac{\vec{x}_1}{\sigma_1}\right) \tag{A.10}$$

Wir haben diese Beziehung in § 6 und § 7 verwendet.

## ANHANG B : Zur Berechnung der Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$

Wir wollen die Berechnung einiger in § 6 und § 7 gebrauchter Matrixelemente $B^{m,m'}_{\nu,\nu'}$, exemplarisch vorführen. Natürlich beschränken wir uns auf das Einzentrenproblem J=1, J'=0, so daß nach Def. (4.13) und mit der Identifikation (7.6) gilt:

$$\mathcal{B}^{m,m'}_{\nu,\nu'}\left(\begin{matrix}\vec{r}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}\\ s\end{matrix}\right) = \frac{1}{(\nu+1)!\,\nu!\,(\nu'+0)!\,\nu'!}\left\langle \Phi^{m+1,m'+0}\left(\begin{matrix}\vec{r}\\ \sigma\end{matrix}\right)\middle|\,\mathcal{B}\,\middle|\,\Phi^{\nu+1,\nu'+0}\left(\begin{matrix}\vec{x}\\ s\end{matrix}\right)\right\rangle \tag{B.1}$$

Betrachten wir zunächst den Fall $(\nu,\nu')=(0,0)$ und berechnen wir den Ket-Zustand

$$\mathcal{B}\,|\,\Phi^{0+1,0+0}\left(\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\right)\rangle = \mathcal{B}\cdot w^+_{s_1}(\vec{y}_1)\,\mathcal{S}_1(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\,|\,0_{vw}\rangle\,. \tag{B.2}$$

An der formalen Gestalt der Bestandteile (3.23) bis (3.43) des Hamiltonoperators $\mathcal{B}$ erkennen wir sofort, daß aus $\mathcal{H}_H$ alle Terme, die an irgendeiner Stelle einen Vernichter $S^*_0 v$ (=$vS^*_0$) stehen haben, bei ihrer Anwendung auf $w^+ S_1\,|\,0_{vw}\rangle$ automatisch verschwinden; wegen der Antivertauschbarkeit von $v$ und $w^+$ (vgl. Gl. (2.6)) gilt nämlich:

$$[\cdots]\,\mathcal{S}^*_0 v\cdot w^+\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle = -[\cdots]\,\mathcal{S}^*_0 w^+\cdot v\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle = 0 \tag{B.3}$$

Damit verbleiben aus $\mathcal{H}_H$ nurmehr die folgenden Anteile:

$$\mathcal{H}_H\,|\,\Phi^{0+1,0+0}\rangle = \left[\mathcal{C}+H_1+H_3+H_7+H_8+H_{10}\right]\cdot w^+\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.4}$$

In Gl. (B.4) entfällt auch noch der Beitrag von $H_3$, denn:

$$H_3\cdot w^+\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle \overset{(3.25)}{=} [\cdots]\,\mathcal{S}_1 w\cdot \mathcal{S}_1 w\cdot w^+\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.5}$$
$$\overset{(2.6)}{=} [\cdots]\,\mathcal{S}_1 w\cdot \mathcal{S}_1\cdot \mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle - [\cdots]\,\mathcal{S}_1 w\cdot \mathcal{S}_1 w^+\cdot w\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle = 0$$

Das Referenzsystem ist noch einfacher zu behandeln: Da die Erzeuger und Vernichter des R-Systems mit sämtlichen Operatoren des H-Systems (anti-)kommutieren (das liegt wesentlich an der Eigenschaft (3.3)), verschwinden in dem Ausdruck $\mathcal{H}_R\,|\,\Phi^{0+1,0+0}\rangle$ alle Terme, die an irgendeiner Stelle einen Vernichter der Art $S^*_1 v$ oder $S_0 w$ stehen haben. Übrig bleiben nur die Beiträge von $R_7$ und $R_{10}$. Wir erhalten damit:

$$\mathcal{B}\,|\,\Phi^{0+1,0+0}\rangle = \left[\mathcal{C}+H_1+H_7+H_8+H_{10}-R_7-R_{10}\right]\cdot w^+\mathcal{S}_1\,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.6}$$

Das Einsetzen der einzelnen Terme gemäß den Gln. (3.23) bis (3.43) liefert:

$$
\begin{aligned}
\mathcal{B}\,\big|\,\Phi^{0+1,0+0}\Big(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\Big)\big\rangle \;=\;& \mathcal{C}\cdot w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\,|0_{vw}\rangle \\
&+ w^{+}_{s_1}(\vec{y})\,\varphi_{s_1}(\vec{y},\vec{x})\Big[\mathcal{D}(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{y})\,\delta(\vec{x}-\vec{x}')\Big]\,\varphi_{s_1}(\vec{x}',\vec{x}_1)\,|0_{vw}\rangle \\
&- w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot w^{+}_{s'}(\vec{y})\,\varphi_{s_1}(\vec{y},\vec{x})\Big[\mathcal{D}(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{y})\,\delta(\vec{x}-\vec{x}')\Big]\cdot \\
&\qquad\cdot \varphi_0(\vec{x}',\vec{y}')\,v^{+}_{s'}(\vec{y}')\,|0_{vw}\rangle \\
&- w^{+}_{s_1}(\vec{y})\,\varphi_{s_1}(\vec{y},\vec{x})\,w^{+}_{s'}(\vec{y}')\,\varphi_{s_1}(\vec{y}',\vec{x}')\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\,\varphi_0(\vec{x}',\vec{y}'')\,v^{+}_{s'}(\vec{y}'')\,\varphi_{s_1}(\vec{x},\vec{x}_1)\,|0_{vw}\rangle \\
&+ \tfrac{1}{2}\,w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot w^{+}_{s'}(\vec{y})\,\varphi_{s_1}(\vec{y},\vec{x})\,w^{+}_{s''}(\vec{y}')\,\varphi_{s_1}(\vec{y}',\vec{x}')\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\cdot \\
&\qquad\cdot \varphi_0(\vec{x}',\vec{y}'')\,v^{+}_{s''}(\vec{y}'')\,\varphi_0(\vec{x},\vec{y}''')\,v^{+}_{s'}(\vec{y}''')\,|0_{vw}\rangle \\
&+ w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot w^{+}_{s'}(\vec{y})\,\varphi_0(\vec{y},\vec{x})\,\mathcal{D}(\vec{x},\vec{x}')\,\varphi_{s_1}(\vec{x}',\vec{y}')\,v^{+}_{s'}(\vec{y}')\,|0_{vw}\rangle \\
&- \tfrac{1}{2}\,w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\cdot w^{+}_{s'}(\vec{y})\,\varphi_0(\vec{y},\vec{x})\,w^{+}_{s''}(\vec{y}')\,\varphi_0(\vec{y}',\vec{x}')\,\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\cdot \\
&\qquad\cdot \varphi_{s_1}(\vec{x}',\vec{y}'')\,v^{+}_{s''}(\vec{y}'')\,\varphi_{s_1}(\vec{x},\vec{y}''')\,v^{+}_{s'}(\vec{y}''')\,|0_{vw}\rangle
\end{aligned}
\tag{B.7}
$$

Für die nullte NTD-Approximation unseres Einzentrenproblems in § 6 benötigen wir das Matrixelement

$$
\mathcal{B}^{0,0}_{0,0}\Big(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\Big) = \langle 0_{vw}\,|\,\varphi_{s_1}(\vec{z},\vec{z}')\,w_\sigma(\vec{z}')\cdot\mathcal{B}\cdot w^{+}_{s_2}(\vec{y}_2)\,\varphi_{s_2}(\vec{y}_2,\vec{x}_2)\,|0_{vw}\rangle \tag{B.8}
$$

Aus Gl. (B.7) ist unmittelbar ersichtlich, daß nur die ersten beiden Terme zu $B^{0,0}_{0,0}$ beitragen können, da alle anderen Terme weitere Erzeugungsoperatoren $v^+$, $w^+$ enthalten und diese dann nach links auf den Vakuumzustand $\langle 0_{vw}|$ wirken und folglich verschwinden. Also ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
\mathcal{B}^{0,0}_{0,0}\Big(\begin{matrix}\vec{z}\\ \sigma\end{matrix};\begin{matrix}\vec{x}_1\\ s_1\end{matrix}\Big) &= \langle 0_{vw}\,|\,\varphi_{s_1}(\vec{z},\vec{z}')\,w_\sigma(\vec{z}')\Big[\mathcal{C}+H_1\Big]\,w^{+}_{s_1}(\vec{y}_1)\,\varphi_{s_1}(\vec{y}_1,\vec{x}_1)\,|0_{vw}\rangle \\
&= \Big\{\mathcal{C}\cdot\varphi_{s_1}(\vec{z},\vec{x}_1) + \varphi_{s_1}(\vec{z},\vec{x})\Big[\mathcal{D}(\vec{x},\vec{x}') + V_H(\vec{x},\vec{y})\,\delta(\vec{x}-\vec{x}')\Big]\,\varphi_{s_1}(\vec{x}',\vec{x}_1)\Big\}\,\delta_{\sigma s_1}
\end{aligned}
\tag{B.9}
$$

Durch eine ganz analoge Vorgehensweise erhalten wir die in den Gln. (7.21), (7.23) bzw. (7.25), (7.27) angegebenen Matrixelemente:

$$
\mathcal{B}^{1,0}_{0,0} = \langle 0_{vw}\,|\,\varphi^{*}_0 v\cdot\varphi_1 w\cdot\varphi_{1w}\cdot\big[H_7+H_8\big]\cdot w^{+}\varphi_1\,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.10}
$$

$$
\mathcal{B}^{0,1}_{0,0} = \langle 0_{vw}\,|\,\varphi_0 w\cdot\varphi^{*}_1 v\cdot\varphi_1 w\cdot\big[-R_7\big]\cdot w^{+}\varphi_1\,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.11}
$$

Betrachten wir nun das Indexpaar $(\nu,\nu')=(1,0)$, also den Zustand $\mathbb{B}|\phi^{1+1,0+0}\rangle$. Wir benötigen diesen Zustand für die Berechnung der Matrixelemente $B^{1,0}_{1,0}$ in Gl. (7.14) und $B^{0,0}_{1,0}$ in Gl. (7.20). Da die Überlegungen ganz entsprechend zu der eben geschilderten Methode sind, begnügen wir uns damit, die für den Zustand $\mathbb{B}|\phi^{1+1,0+0}\rangle$ relevanten Terme des Hamiltonoperators analog zu Gl. (B.6) anzuschreiben:

$$\mathbb{B}\,|\,\Phi^{1+1,0+0}\rangle = \left[C + H_1 + H_2 + H_3 + H_5 + H_6 + H_7 + H_7^+ + H_8 + H_8^+ + H_9 + H_{10} - R_7 - R_{10}\right] \cdot w^+ S_1 \cdot w^+ S_1 \cdot v^+ S_0^* \,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.12}$$

Damit lassen sich die gesuchten Matrixelemente leicht angeben.

Ebenso erhalten wir den Zustand, der zu dem Indexpaar $(\nu,\nu')=(0,1)$ gehört:

$$\mathbb{B}\,|\,\Phi^{0+1,1+0}\rangle = \left[C + H_1 + H_7 + H_{10} - R_1 - R_2 - R_5 - R_7 - R_7^+ - R_8 - R_9 - R_{10}\right] \cdot w^+ S_1 \cdot v^+ S_1^* \cdot w^+ S_0 \,|\,0_{vw}\rangle \tag{B.13}$$

Durch die Projektion in Gl. (B.13) mit $\langle\phi^{0+1,1+0}|$ bzw. $\langle\phi^{0+1,0+0}|$ ergeben sich direkt die Matrixelemente $B^{0,1}_{0,1}$ aus Gl. (7.15) und $B^{0,0}_{0,1}$ aus Gl. (7.22) bzw. (7.26).

ANHANG C : Zusammenstellung der Formeln und Integrale zu § 9

1) Winkelintegration in Gl. (9.4):

$$\int_0^{\pi} d\vartheta \, \frac{\sin\vartheta}{(a^2+b^2-2ab\cos\vartheta)^2} = \frac{2}{(a^2-b^2)^2} \qquad \text{(C.1)}$$

2) Partialbruchzerlegung und Integration über $p_1$ in Gl. (9.5):

$$\frac{1}{(x^2-k^2)^2(x^2-a)} = \frac{-1}{(a-k^2)(x^2-k^2)^2} + \frac{1}{(a-k^2)^2(x^2-a)} + \frac{-1}{(a-k^2)^2(x^2-k^2)} \qquad \text{(C.2)}$$

$$\int dx \, \frac{x^2}{(x^2-k^2)^2} = \frac{x}{2(k^2-x^2)} - \frac{1}{2k}\,\mathrm{arcth}\left(\frac{x}{k}\right) \quad \text{für } |x|>k \,;\, k^2>0 \qquad \text{(C.3)}$$

$$\int dx \, \frac{x^2}{x^2-a} = x - \sqrt{-a}\,\mathrm{arctg}\left(\frac{x}{\sqrt{-a}}\right) \quad \text{für } a<0 \qquad \text{(C.4)}$$

$$\int dx \, \frac{x^2}{x^2-k^2} = x - k\,\mathrm{arcth}\left(\frac{x}{k}\right) \quad \text{für } |x|>k \,;\, k^2>0 \qquad \text{(C.5)}$$

3) Winkelintegration und Partialbruchzerlegung in Gl. (9.8):

$$\int_0^{\pi} d\vartheta \, \frac{\sin\vartheta}{(a^2+b^2-2ab\cos\vartheta+\alpha^2)(a^2+b^2-2ab\cos\vartheta+\beta^2)}$$

$$= \frac{1}{\beta^2-\alpha^2} \int_0^{\pi} d\vartheta \left[ \frac{\sin\vartheta}{a^2+b^2-2ab\cos\vartheta+\alpha^2} - \frac{\sin\vartheta}{a^2+b^2-2ab\cos\vartheta+\beta^2} \right]$$

$$= \frac{1}{\beta^2-\alpha^2} \frac{1}{2ab} \ln\left[ \frac{((a+b)^2+\alpha^2)\,((a-b)^2+\beta^2)}{((a-b)^2+\alpha^2)\,((a+b)^2+\beta^2)} \right] \qquad \text{(C.6)}$$

4) Integration über v in Gl. (9.12):

$$\int dx \, \frac{x^2}{ax+b^2} = \frac{x^2}{2a} - \frac{b^2 x}{a^2} - \frac{3b^4}{2a^3} + \frac{b^4}{a^3}\ln(ax+b^2) \qquad \text{(C.7)}$$

$$\int dx \, \frac{a^2}{ax+b^2} = a\ln(ax+b^2) \qquad \text{(C.8)}$$

5) Entwicklung der Logarithmus- und Arcustangens-Funktion:

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + - \ldots \quad \text{für } |x|<1 \qquad \text{(C.9)}$$

$$\mathrm{arctg}(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5 - \frac{1}{7}x^7 + - \ldots \quad \text{für } |x|<1 \qquad \text{(C.10)}$$

6) Integration über u in Gl. (9.14):

$$\int dx\; x \ln(x^2+a^2) = \frac{1}{2}\left[(x^2+a^2)\ln(x^2+a^2) - x^2\right] \tag{C.11}$$

$$\int dx\; x^2 \ln(x^2+a^2) = \frac{1}{3}\left[x^3 \ln(x^2+a^2) - \frac{2}{3}x^3 + 2a^2x - 2a^3 \operatorname{arctg}\left(\frac{x}{a}\right)\right] \tag{C.12}$$

$$\int dx\; x^3 \ln(x^2+a^2) = \frac{1}{4}\left[(x^4-a^4)\ln(x^2+a^2) - \frac{1}{2}x^4 + a^2x^2\right] \tag{C.13}$$

ANHANG D : Zusammenstellung der Formeln und Integrale zu § 12

1) Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelflächenfunktionen [41 (Anhang B)]:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{\ell}\, j_{\ell}(kr)\, Y_{\ell}^{m*}(\Omega_k)\, Y_{\ell}^{m}(\Omega_r) \qquad (D.1)$$

2) Zusammenhang zwischen Bessel- und spärischen Besselfunktionen der ersten Art [51 (Chap. 10)]:

$$J_{\ell+\frac{1}{2}}(x) = \left(\frac{2x}{\pi}\right)^{1/2} j_{\ell}(x) \qquad (D.2)$$

3) Spärische Besselfunktionen für $\ell=0,1,2$ [51 (Chap. 10)]:

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \qquad (D.3)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \qquad (D.4)$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right)\sin x - \frac{3}{x^2}\cos x \qquad (D.5)$$

4) Relationen bei Kugelflächenfunktionen [41 (Anhang B)]:

$$Y_0^0(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad (D.6)$$

$$Y_{\ell}^{m*}(\Omega) = (-1)^m\, Y_{\ell}^{-m}(\Omega) \qquad \text{(komplexe Konjugation)} \qquad (D.7)$$

$$Y_{\ell}^{m}(\theta,\varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi\,(\ell+m)!}\right]^{1/2} P_{\ell}^{m}(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \qquad (D.8)$$

mit der Legendre-Funktion

$$P_{\ell}^{m}(u) = \frac{(1-u^2)^{m/2}}{2^{\ell}\cdot\ell!}\, \frac{d^{\ell+m}}{du^{\ell+m}}\,(u^2-1)^{\ell} \qquad (D.9)$$

5) Wigner-3j-Symbole [41 (Anhang C)]:

$$\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} := \frac{(-1)^{\ell_1-\ell_2-m_3}}{\sqrt{2\ell_3+1}} \left\langle \ell_1 \ell_2 m_1 m_2 \,|\, \ell_3 - m_3 \right\rangle \qquad (D.10)$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, J M \right\rangle$.
Die Wigner-3j-Symbole genügen den Auswahlregeln

$$m_3 = -(m_1+m_2) \quad \text{und} \quad |\ell_1-\ell_2| \le \ell_3 \le \ell_1+\ell_2 \,. \qquad (D.11)$$

Außerdem sind sie invariant bezüglich einer zyklischen Vertauschung der drei Spalten.

6) Produkt von Kugelflächenfunktionen [41 (Anhang C)]:

$$Y_{\ell_1}^{m_1}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{M=-L}^{+L} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} Y_L^{M*}(\Omega) \qquad (D.12)$$

mit der Abkürzung

$$\tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} := \sqrt{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \qquad (D.13)$$

7) Integrale über Kugelflächenfunktionen in Gl. (12.1):

$$\int d\Omega \; Y_\ell^m(\Omega) = \sqrt{4\pi}\,\delta_{\ell,0}\,\delta_{m,0} \qquad (D.14)$$

$$\int d\Omega \; Y_{\ell_1}^{m_1 *}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega) = \delta_{\ell_1\ell_2}\,\delta_{m_1 m_2} \quad \text{(Othonormalität)} \qquad (D.15)$$

$$\int d\Omega \; Y_{\ell_1}^{m_1 *}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega)\, Y_{\ell_3}^{m_3}(\Omega) = (-1)^{m_1}(4\pi)^{-1/2}\,\tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ -m_1 & m_2 & m_1-m_2 \end{pmatrix} \cdot \delta_{m_3,\, m_1-m_2} \qquad (D.16)$$

$$\int d\Omega \; Y_{\ell_1}^{m_1 *}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega)\, Y_{\ell_3}^{m_3 *}(\Omega)\, Y_{\ell_4}^{m_4}(\Omega) = (-1)^{m_1-m_4}(4\pi)^{-1} \sum_{L_1=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{L_2=|\ell_3-\ell_4|}^{\ell_3+\ell_4} \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L_1 \\ -m_1 & m_2 & m_1-m_2 \end{pmatrix} \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_3 & \ell_4 & L_2 \\ -m_3 & m_4 & m_3-m_4 \end{pmatrix} \cdot \delta_{L_1 L_2}\,\delta_{m_1-m_2,\, m_4-m_3} \qquad (D.17)$$

8) Legendre-Funktionen der zweiten Art [51 (Chap. 8)]:

$$Q_n(z) := \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} dt\, \frac{P_n(t)}{z-t} \qquad \text{für} \quad |\arg(z-1)| < \pi \qquad (D.18)$$

wobei $P_n(z)$ das Legendre-Polynom bezeichnet und z. B. definiert ist durch die Rodrigues-Formel

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n \cdot n!}\,\frac{d^n}{dz^n}\,(z^2-1)^n \qquad (D.19)$$

9) Legendre-Funktionen der zweiten Art für n=0,1,2 und $|z|>1$ [51 (Chap. 8)]:

$$Q_0(z) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{z+1}{z-1}\right) \qquad (D.20)$$

$$Q_1(z) = \frac{z}{2}\ln\left(\frac{z+1}{z-1}\right) - 1 \qquad (D.21)$$

$$Q_2(z) = \frac{3z^2-1}{4}\ln\left(\frac{z+1}{z-1}\right) - \frac{3z}{2} \qquad (D.22)$$

10) Lipschitz-Hankel-Integral [52 (S. 389)]:

$$\int_0^\infty dx\; e^{-\alpha x} J_{\ell+\frac{1}{2}}(ax)\, J_{\ell+\frac{1}{2}}(bx) = \frac{1}{\pi\sqrt{ab}}\, Q_\ell\left(\frac{a^2+b^2+\alpha^2}{2ab}\right) \quad (\alpha>0) \qquad (D.23)$$

Folgerung:

$$Q_\ell\left(\frac{a^2+b^2+\alpha^2}{2ab}\right) = 2ab\int_0^\infty dx\; x e^{-\alpha x} j_\ell(ax)\, j_\ell(bx) \qquad (D.24)$$

11) Winkelintegrale über Coulombpotentiale und Kugelflächenfunktionen in Gl. (12.1):

$$\int d\Omega\, \frac{Y_\ell^m(\Omega)}{a^2+b^2-2ab\cos\theta+\alpha^2} = \frac{\sqrt{\pi(2\ell+1)}}{ab}\, Q_\ell\left(\frac{a^2+b^2+\alpha^2}{2ab}\right)\delta_{m,0} \qquad (D.25)$$

$$\int d\Omega \, \frac{Y_\ell^m(\Omega)}{a^2+k^2-2ak\cos\theta+\alpha^2} \cdot \frac{1}{a^2+k^2-2ak\cos\theta+\beta^2} \tag{D.26}$$

$$= \frac{\sqrt{\pi(2\ell+1)}}{ak} \, \frac{1}{\beta^2-\alpha^2} \left[ Q_\ell\left(\frac{a^2+k^2+\alpha^2}{2ak}\right) - Q_\ell\left(\frac{a^2+k^2+\beta^2}{2ak}\right)\right] \delta_{m,0}$$

Spezialfall: $\ell = m = 0 \Longrightarrow$ Gl. (C.6)

$$\int d\Omega \, \frac{Y_{\ell_1}^{m_1 *}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega)}{a^2+k^2-2ak\cos\theta+\alpha^2} \tag{D.27}$$

$$= (-1)^{m_1} \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ -m_1 & m_1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2L+1}}{2ak} \, Q_L\left(\frac{a^2+k^2+\alpha^2}{2ak}\right) \delta_{m_1,m_2}$$

$$\int d\Omega \, \frac{Y_{\ell_1}^{m_1 *}(\Omega)\, Y_{\ell_2}^{m_2}(\Omega)}{a^2+k^2-2ak\cos\theta+\alpha^2} \cdot \frac{1}{a^2+k^2-2ak\cos\theta+\beta^2} \tag{D.28}$$

$$= (-1)^{m_1} \sum_{L=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ -m_1 & m_1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{2L+1}}{2ak} \, \frac{1}{\beta^2-\alpha^2} \cdot$$

$$\cdot \left[ Q_L\left(\frac{a^2+k^2+\alpha^2}{2ak}\right) - Q_L\left(\frac{a^2+k^2+\beta^2}{2ak}\right)\right] \delta_{m_1,m_2}$$

12) Definition der Funktionen $S_\nu^\mu(k,n)$:

$$S_\nu^\mu(k,n) := k^{-(\mu+\frac{1}{2})} \int_0^\infty dt \, t^\mu e^{-\frac{t}{kn}} J_\nu(t) \tag{D.29}$$

13) Rekursionsformel für die Funktionen $S_\nu^\mu(k,n)$ in Analogie zu [51 Gl. (11.3.5)]:

$$S_\nu^\mu = \frac{1}{1+n^2k^2} \left\{ n(2\mu-1) S_\nu^{\mu-1} + n^2\left(\nu^2-(\mu-1)^2\right) S_\nu^{\mu-2} \right\} \tag{D.30}$$

für $\mu \geq \nu + 2$

Rekursionsanfang [52 (S. 386)]:

$$S_\nu^\nu(k,n) = \frac{2^\nu}{\sqrt{\pi}} \, \Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right) \left(\frac{n^2}{1+n^2k^2}\right)^{\nu+\frac{1}{2}} k^{\nu+\frac{1}{2}} \tag{D.31}$$

$$S_\nu^{\nu+1}(k,n) = \frac{2^{\nu+1}}{\sqrt{\pi}} \, \Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right) \frac{1}{nk} \left(\frac{n^2}{1+n^2k^2}\right)^{\nu+\frac{3}{2}} k^{\nu+\frac{3}{2}} \tag{D.32}$$

14) Radialintegrale über z bzw. z' in Gl. (12.1):

$$\int_0^\infty dz \, \chi_{n\ell}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 j_\ell(pz) \tag{D.33}$$

$$= a_0^{-3/2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \sum_{\nu=0}^{n-\ell-1} \frac{w(\ell,n,\nu)}{p} \left(\frac{1}{k_F}\right)^{\ell+\nu} S_{\ell+\frac{1}{2}}^{\ell+\nu+\frac{3}{2}}(p, n k_F)$$

$$\int_0^\infty dz\; \chi_{n\ell}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2\, j_{\ell_1}(p_1 z)\, j_{\ell_2}(p_2 z)\, j_{\ell_3}(p_3 z) \;=\; a_0^{-3/2} \sum_{\nu=0}^{n-\ell-1} w(\ell, n, \nu)\cdot$$
$$\cdot \left(\frac{1}{k_F}\right)^{\ell+\nu} \int_0^\infty dz\; z^{\ell+\nu+2}\, e^{-\frac{z}{n k_F}}\, j_{\ell_1}(p_1 z)\, j_{\ell_2}(p_2 z)\, j_{\ell_3}(p_3 z) \qquad \text{(D.34)}$$

15) Spezialfall in Gl. (D.34): $\ell_1=\ell_2=\ell_3=0$

$$\int_0^\infty dz\; z^{\ell+\nu+2}\, e^{-\frac{z}{n k_F}}\, j_0\left(\frac{z}{q_1}\right) j_0(q_2 z)\, j_0\left(\frac{z}{q_3}\right) \;=\; \frac{q_1 q_3}{4 q_2}\, \Gamma(\ell+\nu)\,(n k_F)^{\ell+\nu}\cdot$$
$$\cdot \left\{ \sum_{i=1}^{3} \frac{\sin\left[(\ell+\nu)\,\mathrm{arctg}\,(n k_F \delta_i)\right]}{\left[1+(n k_F \delta_i)^2\right]^{(\ell+\nu)/2}} \;-\; \frac{\sin\left[(\ell+\nu)\,\mathrm{arctg}\,(n k_F \delta_4)\right]}{\left[1+(n k_F \delta_4)^2\right]^{(\ell+\nu)/2}} \right\} \qquad \text{(D.35)}$$

mit

$$\delta_1 := \frac{1}{q_1} + q_2 - \frac{1}{q_3} \qquad \text{(D.36)}$$

$$\delta_2 := q_2 + \frac{1}{q_3} - \frac{1}{q_1} \qquad \text{(D.37)}$$

$$\delta_3 := \frac{1}{q_3} + \frac{1}{q_1} - q_2 \qquad \text{(D.38)}$$

$$\delta_4 := \frac{1}{q_1} + q_2 + \frac{1}{q_3} \qquad \text{(D.39)}$$

16) Matrix der höheren Näherung aus Gl. (12.15):

$$\begin{aligned} HN_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \;=\; & SP1_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) + AU1_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \\ & + SP2_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) + AU2_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \\ & + SP3_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) + AU3_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \\ & + SP4_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) + AU4_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \end{aligned} \qquad \text{(D.40)}$$

mit den folgenden SPur- und AUstauschtermen:

$$SP1_{\ell_0 n_0 m_0}^{\ell n m}(\Lambda) \;=\; \delta_{m m_0}\, \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_F^3} \int_1^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3\, \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2}\cdot \qquad \text{(D.41)}$$
$$\cdot \left\{ -\delta_{\ell\ell_0} \left[ p_3 \int_0^\infty dz\; \chi_{n_0\ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2\, j_{\ell_0}(p_3 z) \right] \cdot \left[ p_3 \int_0^\infty dz'\, \chi_{n\ell_0}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2\, j_{\ell_0}(p_3 z') \right] \cdot \right.$$
$$\left. \cdot\, \frac{p_1 p_2}{\beta_1^2 - \alpha_1^2} \cdot \left[ Q_0\left(\frac{p_1^2 + p_2^2 + \alpha_1^2}{2 p_1 p_2}\right) - Q_0\left(\frac{p_1^2 + p_2^2 + \beta_1^2}{2 p_1 p_2}\right) \right] \right\}$$

$$AU1^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0}(\Lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_F^3} \int_1^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2} \cdot \tag{D.42}$$

$$\cdot \left\{ \delta_{m_0,0} \frac{1}{4} i^{\ell_0} (-i)^{\ell} \sqrt{(2\ell_0+1)(2\ell+1)} \cdot \left[ p_1 \int_0^\infty dz \, \varkappa_{n_0 \ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 j_{\ell_0}(p_1 z) \right] \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[ p_3 \int_0^\infty dz' \, \varkappa_{n\ell}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2 j_\ell(p_3 z') \right] \cdot Q_{\ell_0}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\beta_1^2}{2p_1p_2}\right) \cdot Q_\ell\left(\frac{p_3^2+p_2^2+\alpha_1^2}{2p_3p_2}\right) \right\}$$

$$SP2^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0}(\Lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_F^3} \int_1^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2} \cdot \tag{D.43}$$

$$\cdot \left\{ (-1)^{m_0} \left[ p_3 \int_0^\infty dz \, \varkappa_{n_0 \ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 j_{\ell_0}(p_3 z) \right] \cdot \sum_{\ell_1 = |\ell_0 - \ell|}^{\ell_0+\ell} (-i)^{\ell_1} \sqrt{2\ell_1+1} \cdot \right.$$

$$\cdot \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell_0 & \ell & \ell_1 \\ -m_0 & m_0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left[ p_3 \int_0^\infty dz' \, \varkappa_{n\ell}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2 j_{\ell_1}(p_1 z') j_0(p_2 z') j_{\ell_0}(p_3 z') \right] \cdot$$

$$\left. \cdot \frac{p_1 p_2}{\beta_1^2 - \alpha_1^2} \cdot \left[ Q_{\ell_1}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\alpha_1^2}{2p_1p_2}\right) - Q_{\ell_1}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\beta_1^2}{2p_1p_2}\right) \right] \right\}$$

$$AU2^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0}(\Lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_F^3} \int_1^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2} \cdot \tag{D.44}$$

$$\cdot \left\{ -\frac{1}{4} i^{\ell_0} \left[ p_1 \int_0^\infty dz \, \varkappa_{n_0 \ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 j_{\ell_0}(p_1 z) \right] \cdot \sum_{\ell_1=0}^\infty (-i)^{\ell_1} \sum_{\ell_3 = |\ell_1 - \ell|}^{\ell_1+\ell} (-i)^{\ell_3} \cdot \right.$$

$$\cdot \sqrt{2\ell_3+1} \, \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell & \ell_1 & \ell_3 \\ m_0 & -m_0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left[ p_3 \int_0^\infty dz' \, \varkappa_{n\ell}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2 j_{\ell_1}(p_1 z') j_0(p_2 z') j_{\ell_3}(p_3 z') \right] \cdot$$

$$\left. \cdot Q_{\ell_3}\left(\frac{p_3^2+p_2^2-\alpha_1^2}{2p_3p_2}\right) \cdot \sum_{\ell_2 = |\ell_1 - \ell_0|}^{\ell_1+\ell_0} \sqrt{2\ell_2+1} \, \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell_0 & \ell_1 & \ell_2 \\ -m_0 & m_0 & 0 \end{pmatrix} Q_{\ell_2}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\beta_1^2}{2p_1p_2}\right) \right\}$$

$$SP3^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0}(\Lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_F^3} \int_1^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{p_1^2 - p_2^2 + p_3^2 - \Lambda/k_F^2} \cdot \tag{D.45}$$

$$\cdot \left\{ (-1)^{m_0} \left[ p_3 \int_0^\infty dz' \, \varkappa_{n\ell}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2 j_\ell(p_3 z') \right] \cdot \sum_{\ell_1 = |\ell_0 - \ell|}^{\ell_0+\ell} i^{\ell_1} \sqrt{2\ell_1+1} \cdot \right.$$

$$\cdot \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} \ell & \ell_0 & \ell_1 \\ m_0 & -m_0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left[ p_3 \int_0^\infty dz \, \varkappa_{n_0 \ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 j_{\ell_1}(p_1 z) j_0(p_2 z) j_\ell(p_3 z) \right] \cdot$$

$$\left. \cdot \frac{p_1 p_2}{\beta_1^2 - \alpha_1^2} \cdot \left[ Q_{\ell_1}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\alpha_1^2}{2p_1p_2}\right) - Q_{\ell_1}\left(\frac{p_1^2+p_2^2+\beta_1^2}{2p_1p_2}\right) \right] \right\}$$

$$
AW3^{l_1 m m}_{l_2 m_2 m_3}(\lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_c^3} \int_0^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2 + \beta_3^2 - \lambda_l k_c^2} \cdot
$$

$$
\cdot \left\{ -\frac{1}{2} (-1)^l \left[ p_3 \int_0^\infty dz' \, \chi_{m l}\left(\frac{a_0 z'}{k_c}\right) z'^2 j_l(p_3 z') \right] \cdot \sum_{l_4=0}^{\infty} i^{l_4} \sum_{l_5=|l_4-l_0|}^{l_4+l_0} i^{l_5} \cdot \right. \tag{D.46}
$$

$$
\cdot \sqrt{2l_2+1}\, \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_1 & l_0 & l_3 \\ m_0 & -m_0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \left[ p_1 \int_0^\infty dz \, \chi_{m l_0}\left(\frac{a_0 z}{k_c}\right) z^2 j_{l_5}(p_1 z) j_{l_0}(p_2 z) j_{l_4}(p_3 z) \right] \cdot
$$

$$
\left. \cdot \vartheta_{l_2}\left(\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \alpha_1^2}{2 p_1 p_2}\right) \cdot \sum_{l_3=|l_1-l|}^{l_1+l} \sqrt{2l_2+1}\, \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_0 & m_0 & 0 \end{pmatrix} Q_{l_2}\left(\frac{\beta_3^2 + \varepsilon_2^2 + \beta_1^2}{2 p_3 p_2}\right) \right\}
$$

$$
SF^{l_1 m m}_{l_2 m_2 m_3}(\lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^3 k_c^3} \int_0^\infty dp_1 \int_0^1 dp_2 \int_1^\infty dp_3 \frac{1}{\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2 + \beta_3^2 - \lambda_l k_c^2} \cdot
$$

$$
\cdot \frac{1}{2} - (-1)^{m_0} \sum_{l_4=0}^{\infty} i^{l_4} \sum_{m_4=-l_4}^{+l_4} (-1)^{m_4} \sum_{l_6=|l_4-l_0|}^{l_4+l_0} \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_0 & l_4 & l_6 \\ -m_0 & m_4 & m_0-m_4 \end{pmatrix} \cdot \tag{D.47}
$$

$$
\cdot \sum_{l_5=0}^{\infty} \sum_{m_2=-l_2}^{+l_2} (-i)^{m_2} \sum_{l_3=|l_5-l_6|}^{l_5+l_6} \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_4 & l_2 & l_3 \\ m_4-m_0 & -m_2 & m_0-m_4+m_2 \end{pmatrix} \cdot
$$

$$
\left[ p_2 \int_0^\infty dz \, \chi_{m l_5}\left(\frac{a_0 z}{k_c}\right) z^2 j_{l_4}(p_1 z) j_{l_2}(p_2 z) j_{l_3}(p_3 z) \right] \cdot \sum_{l_4=0}^{\infty} (-i)^{l_4} \cdot
$$

$$
\left[ p_2 \int_0^\infty dz' \, \chi_{m l}\left(\frac{a_0 z'}{k_c}\right) z'^2 j_{l_4}(p_1 z') j_{l_2}(p_2 z') j_{l_3}(p_3 z') \right] \cdot \sum_{l_2=|l_3-l|}^{l_3+l} \cdot
$$

$$
\tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_4 & l_2 & l_3 \\ -m_4 & m_2 & m_4-m_2 \end{pmatrix} \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_3 & l & l_2 \\ -m_0+m_4-m_2 & m_0 & m_2-m_4 \end{pmatrix} \cdot \sum_{l_5=|l_4-l_0|}^{l_4+l_0}
$$

$$
\left. \sqrt{2l_5+1}\, \tilde{\alpha}\begin{pmatrix} l_5 & l_0 & l_4 \\ -m_0 & m_4 & 0 \end{pmatrix} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 - \alpha_1^2} \cdot \left[ Q_{l_5}\left(\frac{\beta_3^2 + \beta_2^2 + \alpha_1^2}{2 p_3 p_2}\right) - Q_{l_5}\left(\frac{\beta_3^2 + \varepsilon_2^2 + \beta_1^2}{2 p_3 p_2}\right) \right] \right\}
$$

$$AU4^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0}(\Lambda) = \delta_{m m_0} \frac{2^5 a_0^3}{\pi^2 k_F^3} \int_1^\infty d\rho_1 \int_0^1 d\rho_2 \int_1^\infty d\rho_3 \frac{'}{\rho_1^2 - \rho_2^2 - \rho_3^2 - \Lambda/k_F^2} \cdot \qquad (D.48)$$

$$\cdot \Bigg\{ \frac{1}{4} \sum_{\ell_1=0}^{\infty} \hat{\ell}_1 \sum_{m_1=-\ell_1}^{+\ell_1} \sum_{\ell_3=|\ell_2-\ell_0|}^{\ell_1+\ell_0} \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_0 & \ell_1 & \ell_3 \\ -m_0 & m_1 & m_0-m_1 \end{pmatrix} \sum_{\ell_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-\ell_2}^{+\ell_2} \sum_{\ell_3=|\ell_2-\ell_1|}^{\ell_2+\ell_1}$$

$$i^{\ell_3} \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_3 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1-m_0 & -m_2 & m_0-m_1+m_2 \end{pmatrix} \cdot \left[ \rho_3 \int_0^\infty dz \, \varkappa_{n_0 \ell_0}\left(\frac{a_0 z}{k_F}\right) z^2 \hat{j}_{\ell_1}(\rho_1 z) \hat{j}_{\ell_2}(\rho_2 z) \hat{j}_{\ell_3}(\rho_3 z) \right] \cdot$$

$$\cdot \sum_{\ell_6=0}^{\infty} (-i)^{\ell_6} \sum_{\ell_8=|\ell_6-\ell|}^{\ell_6+\ell} \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_6 & \ell & \ell_8 \\ -m_0+m_1-m_2 & m_0 & m_2-m_1 \end{pmatrix} \sum_{\ell_4=|\ell_2-\ell_8|}^{\ell_2+\ell_8} (-i)^{\ell_4} \cdot$$

$$\cdot \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_2 & \ell_8 & \ell_4 \\ -m_2 & m_2-m_2 & -m_1 \end{pmatrix} \cdot \left[ \rho_1 \int_0^\infty dz' \, \varkappa_{n\ell}\left(\frac{a_0 z'}{k_F}\right) z'^2 \hat{j}_{\ell_4}(\rho_1 z') \hat{j}_{\ell_2}(\rho_2 z') \hat{j}_{\ell_6}(\rho_3 z') \right] \cdot$$

$$\cdot \sum_{\ell_5=|\ell_1-\ell_4|}^{\ell_1+\ell_4} \sqrt{2\ell_5+1} \, \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_4 & \ell_5 \\ -m_1 & m_1 & 0 \end{pmatrix} Q_{\ell_5}\left(\frac{\rho_1^2+\rho_2^2+\rho_3^2}{2\rho_1\rho_2}\right) \cdot \sum_{\ell_9=|\ell_3-\ell_6|}^{\ell_3+\ell_6}$$

$$\sqrt{2\ell_9+1} \, \tilde{a}\begin{pmatrix} \ell_3 & \ell_6 & \ell_9 \\ -m_0+m_1-m_2 & m_0-m_1+m_2 & 0 \end{pmatrix} \cdot Q_{\ell_9}\left(\frac{\rho_3^2+\rho_2^2+\rho_1^2}{2\rho_3\rho_2}\right) \Bigg\}$$

17) Wichtige Symmetrien und Beziehungen für die numerische Berechnung:

i) $$SP1^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0} = SP1^{\ell n_0 m}_{\ell_0 n m_0} \qquad (D.49)$$

ii) $$SP2^{\ell_0 n_0 m_0}_{\ell n m} = (-1)^{\ell+\ell_0} \cdot SP3^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0} \qquad (D.50)$$

iii) $$AU2^{\ell_0 n_0 m_0}_{\ell n m} = (-1)^{\ell_0+\ell_1+\ell_2} \cdot AU3^{\ell n m}_{\ell_0 n_0 m_0} \qquad (D.51)$$

# LITERATURVERZEICHNIS


[1] J. Bockris, E.W. Justi: Wasserstoff - die Energie für alle Zeiten. Udo Pfriemer Verlag, München 1980

[2] W.M. Müller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz: Metal Hydrides. Academic Press, New York and London 1968

[3] H. Buchner: Energiespeicherung in Metallhydriden. Springer, Wien/New York 1982

[4] J. Toepler, O. Bernauer, H. Buchner, H. Säufferer: Development of Hydrides for Motor Vehicles. J. Less-Common Metals 89, 519-526 (1983)

[5] G. Alefeld, J. Völkl (Hrsg.): Hydrogen in Metals I, II. Springer, Berlin 1978

[6] G. Alefeld: Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen. Phys. Stat. Sol. 32, 67-80 (1969)

[7] H. Wagner, H. Horner: Elastic Interaction and the Phase-Transition in Coherent Metal-Hydrogen Systems. Advan. Phys. 23, 587-637 (1974)

[8] H. Horner, H. Wagner: A Model Calculation for the α-α' Phase Transition in Metal-Hydrogen Systems. J. Phys. C7, 3305-3325 (1974)

[9] H. Wenzl, T. Springer: Wasserstoff-Metall-Systeme. IFF Bulletin 9, Heft 1 (1976), KFA Jülich

[10] H. Wagner: Elastic Interaction and Phase Transition in Coherent Metal-Hydrogen Alloys. In: G. Alefeld and J. Völkl (eds.): Hydrogen in Metals I, S. 5

[11] F. Wahl, R. Duscher, K. Göbel, J.K. Maichle: Foundations of a Theory Concerning Hydrogen Centres in Metals. Z. Naturforsch. 39a, 524-536 (1984)

[12] R. Duscher: Ein Wasserstoffzentrum im Metall-Kristall. Diplomarbeit, Tübingen 1981

[13] J. Maichle: Elektronen- und Gitterstruktur eines Wasserstoffzentrums im hexagonalen Metallkristall. Diplomarbeit, Tübingen 1983

[14] A. Haug: Theoretische Festkörperphysik I. Deuticke, Wien 1964

[15] H. Stumpf: Quantentheorie der Ionenrealkristalle. § 4. Springer, Berlin 1961

[16] W. Heisenberg: Einführung in die einheitliche Feldtheorie der Elementarteilchen. Hirzel, Stuttgart 1967

[17] J. Tamm: J. Phys. USSR 9, 449 (1945)

[18] S.M. Dancoff: Non-Adiabatic Meson Theory of Nuclear Forces. Phys. Rev. 78, 382-385 (1950)

[19] F.J. Dyson: The Use of the Tamm-Dancoff Method in Field Theory. Phys. Rev. 90, 994 (1953);
Mass-Renormalization with the Tamm-Dancoff Method. Phys. Rev. 91, 421-422 (1953);
The Wave Function of a Relativistic System. Phys. Rev. 91, 1543-1550 (1953)

[20] W.P. Silin, W.J. Fainberg: Die Tamm-Dancoff-Methode. Fortschr. Phys. 4, 233-293 (1956)

[21] P. Ring, P. Schuck: The Nuclear Many-Body Problem. Chap. 8.2, Springer, New York 1980

[22] H. Stumpf, F. Wagner, F. Wahl: Zur Konvergenz der einzeitigen Tamm-Dancoff Methode beim anharmonischen Oszillator. Z. Naturforsch. 19a, 1254-1267 (1964)

[23] F. Wahl: Zur mathematischen Begründung der Neuen-Tamm-Dancoff-Methode im Fall des anharmonischen Oszillators. Habilitationsschrift, München 1969

[24] H. Rampacher, H. Stumpf, F. Wagner: Grundlagen der Dynamik in der nichtlinearen Spinortheorie der Elementarteilchen. Fortschr. Phys. 13, 385-480 (1965)

[25] F. Wahl: Many-Body-Systems and Exciton Model in New-Tamm-Dancoff-Formulation. Z. Naturforsch. 30a, 1333-1346 (1975)

[26] W. Feist: On the Mathematical Structure of the New-Tamm-Dancoff-Procedure I: Mathematical Basis. Z. Naturforsch. 36a, 421-428 (1981)

[27] F. Wahl, W. Feist: On the Mathematical Structure of the New-Tamm-Dancoff-Procedure II: Functional Quantum Mechanics and the Equivalence with a Product of Schrödinger Problems. Z. Naturforsch. 36a, 429-436 (1981)

[28] E.E. Müller, W. Feist: The Mathematical Structure of the New-Tamm-Dancoff Procedure III. On Energy Differences in Many Body Systems. Z. Naturforsch. 38a, 1276-1284 (1983)

[29] H. Stumpf: Funktionale Quantentheorie. In: H.P. Dürr (Hrsg).: Quanten und Felder, S. 189 ff, Vieweg, Braunschweig 1971

[30] K. Symanzik: Über das Schwingersche Funktional in der Feldtheorie. Z. Naturforsch. 9a, 809-824 (1954)

[31] H. Stumpf, H. Yamamoto: Zur Berechnung von Massenwerten skalarer Mesonen in der nichtlinearen Spinortheorie. Z. Naturforsch. 20a, 1-12 (1965)

[32] H. Haken: Quantenfeldtheorie des Festkörpers. Teubner, Stuttgart 1973

[33] N.H. March, W.H. Young, S. Sampanthar: The Many-Body Problem in Quantum Mechanics. University Press, Cambridge 1967

[34] A.L. Fetter, J.D. Walecka: Quantum Theory of Many-Particle Systems. McGraw-Hill Inc., New York 1971

[35] R.P. Feynman: Statistical Mechanics - A Set of Lectures. Benjamin Inc., Massachusetts 1972

[36] B. Rager: Statisches Verzerrungsfeld von Wasserstoff im hexagonalen Gitter. Diplomarbeit, Tübingen 1983

[37] G.L. Krasko, Z.A. Gurskii: Concerning One Model Pseudopotentials. JETP Letters 9, 363-366 (1969)

[38] G.L. Krasko: Electronic Properties and Equilibrium Lattice Parameters of Magnesium Hydride. Proceedings of the Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Miami 1981

[39] W.A. Harrison: Pseudopotentials in the Theory of Metals. Benjamin Inc., New York 1966

[40] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, New York 1976

[41] A. Messiah: Quantenmechanik I, II. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1976, 1979

[42] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik: Table of Integrals, Series and Products. Academic Press, New York and London 1965

[43] W. Heisenberg: Zur Theorie der Supraleitung. Z. Naturforsch. 2a, 185-201 (1947)

[44] W. Macke: Über die Wechselwirkungen im Fermi-Gas. Z. Naturforsch. 5a, 192-208 (1950)

[45] M. Gell-Mann, K.A. Brueckner: Correlation Energy of an Electron Gas at High Density. Phys.Rev. 106, 364-368 (1957)

[46] E.N. Economou: Green's Functions in Quantum Physics. Springer, New York 1979

[47] D. Pines: The Many-Body Problem - A Lecture Note and Reprint Volume. Benjamin Inc., New York 1962

[48] J.M. Ziman: Prinzipien der Festkörpertheorie. Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt 1975

[49] P. Ziesche, G. Lehmann: Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle. Springer, Berlin 1983

[50] J.S. Langer, S.H. Vosko: The Shielding of a fixed Charge in a High-Density Electron Gas. J. Phys. Chem. Solids 12, 196-205 (1960)

[51] M. Abramowitz, I.A. Stegun: Handbook of Mathematical Functions. Dover Publications, New York 1972

[52] G.N. Watson: A Treatise on the Theory of Bessel Functions. University Press, Cambridge 1958

[53] J.M. Ortega, W.C. Rheinboldt: Iterative Solution of Nonlinear Equations in Several Variables. Academic Press, New York/London 1970

[54] J.K. Nørskov: Electron Structure of Single and Interacting Hydrogen Impurities in Free-Electron-Like Metals. Phys. Rev. B20, 446-454 (1979)

# Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. F. Wahl. Er gab mir die entscheidenden Denkanstöße und Ansätze zu dieser Arbeit und schuf den Rahmen, in dem sie angefertigt werden konnte. Durch sein ständig vorhandenes Interesse und die vielen klärenden Diskussionen hat er es gut verstanden, meine Motivation für das Thema immer wieder neu zu wecken und die Lösung der Probleme voranzutreiben.

Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Wahl, insbesondere bei den beiden Doktoranden R. Duscher und J. Maichle, die mir mit zahlreichen Ratschlägen und Kritiken oft einen Schritt weitergeholfen haben.

Mein herzlichstes Dankeschön gebührt Frl. C. Kienle, die viele Abende und Wochenenden dafür opferte, in mühevoller Kleinarbeit dem Manuskript eine ansehnliche Form zu geben. Auch das Tippen der Formeln und die unzähligen Verbesserungen hat sie mit großer Hilfsbereitschaft und ohne Scheu übernommen.

Die umfangreichen Rechnungen auf der UNIVAC 1100/80 wären nicht möglich gewesen, ohne eine ausgezeichnete Unterstützung durch das Zentrum für Datenverarbeitung der Universität, wofür ich zu danken habe.

Der Friedrich Flick Förderungsstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung, die mir während der vergangenen zwei Jahre gewährt wurde.

Last not least bedanke ich mich bei allen Angehörigen des Instituts für Theoretische Physik, insbesondere bei denjenigen, die mir die Arbeit am Institut so angenehm wie möglich gemacht haben und mich so manches Mal aus der Gedankenwelt der höheren Physik herausführten, so daß ich danach - mit neuem Elan - die alten Probleme wieder angehen konnte.

# Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 16.05.1956 | geboren in Balingen<br>Eltern: Helmut Göbel, Feinmechanikermeister<br>Käthe Göbel, geb. Streib |
| 1963-1966 | Besuch der Grundschule im Heimatort Bisingen |
| 1966-1975 | Besuch des Gymnasiums Hechingen |
| 04.06.1975 | Reifeprüfung am Gymnasium Hechingen |
| 1975-1981 | Studium der Mathematik und Physik (Staatsexamen) an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen |
| 05.04.1977 | Zwischenprüfung Physik |
| 30.09.1977 | Zwischenprüfung Mathematik |
| 1979 | Anfertigung der Zulassungsarbeit "Der ungestörte und der durch die Messung gestörte Zerfall instabiler Systeme in der nichtrelativistischen Quantenmechanik" unter Anleitung von Prof. Dr. H. Pfister |
| 22.04.1980 | Staatsexamen Physik |
| 14.05.1981 | Staatsexamen Mathematik |
| 1981 | Systementwickler bei der Württembergischen Feuerversicherung in Stuttgart |
| 1982 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Optik in Tübingen-Kreßbach |
| 1982-1984 | Anfertigung der Dissertation "Berechnung der elektronischen Struktur einer Wasserstoffstörstelle im Metallkristall durch eine höhere Näherung im Neuen Tamm-Dancoff-Formalismus" unter Anleitung von Prof. Dr. F. Wahl am Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen |
| seit 1982 | Stipendiat der Friedrich Flick Förderungsstiftung und wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik |

Vorlesungen, Seminare und Praktika habe ich bei folgenden Professoren und Dozenten besucht:

in der Mathematik bei den Herren

Beekmann, Betsch, Felscher, Grölz, Hering, Kaul, Knapp, Salzmann, Schlotterbeck, P. Schmid, Schönhage, Wolff

und in der Physik bei den Herren

Baumann, Fässler, Gönnenwein, Großer, Hartmann, Hübener, Jacobson, Kasper, Kramer, Krüger, Lutz, Mack, Mertens, Möllenstedt, Pfister, Rieckers, Schief, E. Schmid, Schwenk, Staudt, Stumpf, Wahl.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353